Phil. Buch
Berlin S.O. 16.

~~A 101~~

Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Buch & Landauer A.-G.
BERLIN SO.16

XIV. 13

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/revuegnrale14pari

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e ANNÉE

TOME XIV

TOURS. IMPRIMERIE E. ARRAULT ET Cie

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

(Paraît le 1er de chaque mois)

Directeur général :

LÉON LEFÈVRE

TOME QUATORZIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1910

PARIS

64, Rue de la Chaussée-d'Antin (IXe)

—

1910

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

14e Année — N° 157. — Tome XIV — 1er Janvier 1910

SUR LA POURPRE ANTIQUE

Par M. P. FRIEDLAENDER.

(*Échantillons* nos 1 à 4.)

La matière colorante la meilleure et la plus estimée des Anciens, la pourpre retirée de certains escargots marins, n'a été jusqu'à présent que peu étudiée; nos connaissances sur ce sujet nous viennent de la littérature ancienne, spécialement des Grecs et des Romains. L'art de teindre en pourpre remonte donc sans aucun doute à une date très reculée. Suivant la tradition, la découverte de la pourpre serait due au Phénicien Melkart, dont l'attention fut attirée par les propriétés tinctoriales d'un coquillage brisé par son chien au bord de la mer. On peut donc admettre que la teinture en pourpre fut d'abord pratiquée par les peuples riverains de la mer Méditerranée. Après la décadence des Phéniciens, jusqu'à l'époque byzantine, Tyr fut encore une source particulièrement estimée de laine pourpre. En ce qui concerne l'usage de cette dernière, nous trouvons déjà dans un papyrus égyptien du quinzième siècle avant J.-C. et puis dans de nombreux passages de la Bible relatifs aux prescriptions sur l'ornement des saints du temple de Salomon, que les étoffes teintes en pourpre firent partie des vêtements sacerdotaux des grands prêtres. Les mêmes documents nous apprennent que les manteaux de pourpre constituaient les insignes royaux des grands dignitaires chez les Perses; seuls les rois s'entouraient la tête d'un ruban de pourpre. Ils conservaient, dans la chambre du trésor, une provision de pourpre qui fit l'étonnement des conquérants grecs et qui fut conservée par plusieurs générations.

Il n'est pas douteux que, par suite de son prix élevé, la pourpre fut d'abord d'un usage très restreint. A l'époque romaine, grâce à la culture croissante des peuples méditerranéens, et aussi à l'accroissement général du bien-être, l'usage de la pourpre devint plus répandu, et celle-ci dégénéra bientôt, à l'époque impériale, en un objet de luxe. Cependant le port de certains vêtements de pourpre de forme déterminée resta le privilège, fixé par la loi, de quelques situations élevées (*purpurati*). Ainsi, les sénateurs seuls avaient le droit de porter de larges bandes de pourpre (*latus clavus*) dans l'entournure de la tunique. Le titre de chevalier était accompagné de bandes plus étroites (*angustus clavus*). La toge bordée de pourpre constitua l'uniforme des employés supérieurs de l'État et des villes, et de différents prêtres. Les vêtements tout en pourpre brodée d'or, ornements du temple de Jupiter, furent d'abord réservés pour le triomphe des généraux victorieux, que ce costume paraissait élever au-dessus du niveau humain.

Par la suite ces attributions symboliques de la pourpre dominèrent, et à l'époque impériale romaine des lois de plus en plus rigoureuses de Néron et l'arrêt draconien de Théodosius (401) vinrent défendre l'usage des vêtements tout en pourpre aux simples particuliers, pour le réserver à la personne sacrée des souverains et plus tard aussi aux grands princes de l'Église.

Dans l'empire romain, les plus importantes teintureries de pourpre étaient devenues la propriété de l'empereur. Après l'invasion des Barbares, la culture antique se concentra en grande partie à Byzance, la teinture en pourpre fut monopolisée par l'État, et les teintureries impériales de Byzance, Tyr, Laconie et autres lieux, travaillèrent surtout pour la garde-robe des familles impériales et du clergé, et dans une faible proportion seulement pour les vêtements de pourpre qui étaient rarement donnés en cadeau aux princes amis de l'occident.

La conséquence de ce monopole fut une diminution progressive de la qualité des teintures. Après la décadence de l'empire byzantin, la teinture en pourpre décroît également; les centres les plus importants de cette industrie sont abandonnés les uns après les autres aux Arabes et aux Turcs, et avec la prise de Constantinople, cet art, datant de milliers d'années, s'éteint complètement, à tel point que l'Église doit chercher de nouveaux procédés de teinture pour la confection des vêtements de cardinal (1464).

Une branche plus jeune et moins importante de la teinture en pourpre eut naturellement le même sort. Quand, par suite de la limitation croissante de l'exportation du papyrus égyptien, le papier parchemin prit de plus en plus d'importance, les manuscrits particulièrement précieux furent écrits

en or ou en argent sur parchemin teint en pourpre. Un certain nombre de ces coûteux *Codices purpurei* se sont conservés jusqu'à présent, tel le célèbre *Codex Argenteus* d'Upsala, la version gothique de la Bible, quelques autres manuscrits de nature sainte, et aussi quelques actes de donation qui paraissent provenir du sud de l'Italie ou qui sont d'origine byzantine.

D'après toutes ces données — et les preuves pourraient en être largement multipliées — il ne peut y avoir aucun doute sur la valeur extraordinaire de ce colorant, isolé de même façon pendant plus de deux mille ans, et qui par sa provenance, sa solidité et la beauté de sa nuance, fit la joie des anciens jusqu'au moyen âge ; il était toujours employé lorsqu'il s'agissait de donner à une étoffe le cachet de l'extraordinaire du prix et de la qualité.

Si nous nous adressons aux mêmes documents, nous éprouvons beaucoup de difficulté pour savoir comment se faisait la teinture avec la pourpre. Malheureusement nous en sommes aussi réduits sur ce point à la littérature ancienne. Les restes d'étoffe et de parchemin (1) qui nous sont parvenus, présentent des nuances très différentes, depuis le noir violet jusqu'au bleu clair et au rouge violet ; ils se sont certainement beaucoup altérés au cours des siècles, et il est bon aussi de remarquer que dans aucun cas l'analyse chimique n'est venue démontrer que la teinture avait bien été faite avec la pourpre et non pas avec des succédanés (2) très courants dans l'antiquité. Un examen comparatif et critique des données fournies par les auteurs grecs et romains permet d'établir ce qui suit avec quelque certitude.

Il existait dans l'antiquité différentes sortes de teinture pourpre, diversement estimées et qui se payaient des prix très variables.

Les plus estimées étaient les teintures doubles de pourpre de Tyr et de Laconie, puis venaient les pourpres améthyste et hyacinthe ; il est certain qu'elles étaient d'une teinte très foncée, qui paraissait presque noire et exigeait un examen attentif pour y distinguer une apparence bleu violet ou rouge violet. Les broderies d'or et d'argent ressortaient particulièrement bien sur ces teintes.

Elles offraient en outre, notamment au soleil, un jeu de couleurs particulièrement riche, comparable aux reflets cuivrés des teintures fortes en indigo, ou aux teintes bronzées des colorants artificiels modernes.

Ces teintures renommées, qui s'obtenaient par cuisson avec le liquide retiré des mollusques, sans aucune addition, n'avaient évidemment aucune ressemblance avec ce que nous désignons aujourd'hui sous le nom de pourpre. Il était surtout important de faire l'obscurité dans les teintureries, aussi certaines expressions d'Homère, comme la nuit pourpre, la mer pourpre, n'ont-elles rien de surprenant.

A côté de ces nuances foncées qui étaient les plus coûteuses, on faisait aussi des nuances plus claires en diluant le bain de teinture avec l'eau, l'urine, des extraits d'autres matières colorantes comme l'orseille, ou en combinant ces teintures avec des teintures de plantes moins chères. Il ne peut y avoir aucun doute sur les nuances ainsi obtenues, car elles ont été reproduites avec des substances faciles à se procurer, comme la couleur de l'héliotrope, de la mauve, de la violette, des vapeurs d'indigo, etc. Elles étaient d'un bleu plus ou moins rouge ou violet, et cela nous explique comment la conception de la pourpre s'est modifiée avec le temps, de façon différente d'ailleurs suivant les nations : en Angleterre par exemple, on entend par pourpre une nuance plus bleue encore que chez nous.

Il serait bien simple d'écarter toute incertitude sur la nuance antique si nous pouvions opérer d'après quelques-uns des anciens procédés de teinture ; malheureusement les documents sur ce sujet, notamment ceux de Pline, sont trop inexacts et en partie incompréhensibles. On peut seulement avancer avec quelque certitude ce qui suit.

L'espèce de mollusque employée peut être identifiée aussi bien d'après les descriptions de Pline (d'après Lacaze-Duthiers) que d'après les restes de coquillages brisés que l'on trouve, aujourd'hui encore, entassés sur les côtes des différents États où se trouvaient les teintureries antiques. Les sortes les plus importantes, désignées par Pline sous le nom de pourpres, sont maintenant connues sous les noms de *Murex brandaris* et de *Murex trunculus;* les petits escargots à cornes, appelés par lui *Bucinum*, appartiennent au genre pourpre ; le *Purpura haemostoma* paraît être celui qui fut le plus fréquemment employé. Les deux espèces furent essayées soit seules (notamment le murex), soit mélangées, soit l'une après l'autre ; elles ont donné des résultats légèrement différents. On sait en outre que ce n'est pas l'escargot entier, mais seulement un petit organe (déjà décrit par Aristotélès), nommé *vena* par Pline, qui donne la matière colorante ; à l'état brut, celle-ci se présente sous la forme d'un liquide visqueux blanc, qui se trouve dans la proportion d'une petite goutte environ. Ce liquide était rassemblé, éventuellement additionné de sel marin et porté plusieurs jours à une douce chaleur, sans autre préparation apparente, la laine et la soie en étaient directement imprégnées et exposées à l'air (?) pour faire apparaître la teinture, celle-ci devenait particulièrement belle au soleil.

Nous ne savons rien de certain sur la quantité d'escargots nécessaire pour la teinture d'une livre de laine ou de soie ; il en fallait, en tout cas, un nombre très grand, et ceci est peut-être la raison du prix élevé de la laine pourpre, qui était toujours teinte non tissée. Dans le tarif de Dioclétian de l'année 301, nous trouvons les meilleures qualités au prix de 1.100 francs la livre environ, tandis que l'on trouvait à partir de 37 francs de fausses tein-

(1) Voyez K. Faymonville. *Inaugural Dissertation*. Heidelberg, 1900.

(2) Je me suis occupé de ces recherches, autant que le permettait une matière première aussi coûteuse, et j'ai constaté que quelques-unes des étoffes considérées, jusqu'à présent, comme teintes en pourpre, ne renfermaient aucune trace de cette matière colorante.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

Tome XIV. — N° 157. CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 1 1er Janvier 1910.

N° 1. — **Indigo (Indigo MLB)**.

N° 2. — 5-5' dibromoindigo (**Indigo MLB. 2 B**).

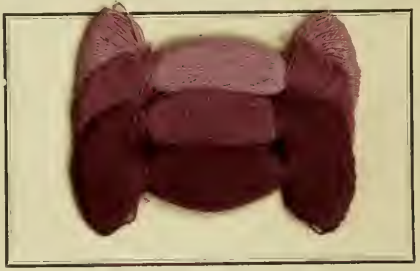
N° 3. — 5.7-5' 7' tétrabromoindigo (**Indigo MLB. 4 B**).

N° 4. — 6-6' dibromoindigo (**Pourpre [illegible]**)

N° 5. — **Benzo bleu nouveau 2 B** (1 0/0, 2 0/0, 4 0/0) [*B.*].

N° 6. — **Benzo bleu nouveau 5 B** (1 0/0, 2 0/0, 4 0/0) [*B.*].

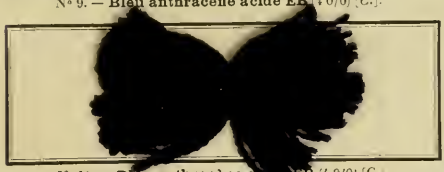
N° 7. — **Benzo bleu nouveau BX** (1 0/0, 2 0/0, [illegible] 0/0) [*B.*].



N° 8. — **Brun pluton V extra** (0.25, 0.75 et 1.50 0/0) [*B.*].

N° 9. — **Bleu anthracène acide EB** (4 0/0) [*C.*].

N° 10. — **[illegible]chromate anthracène WG** (3 0/0) [*C.*].



N° 11. — **Bleu anthracène a[illegible]R** (4 0/0) [*C.*].

N° 12. — **Noir bleu anthracène BE** (4 0/0) [*C.*].

tures, d'aspects semblables, qui étaient faites avec le *Coccus illicis* (Kermes). Si l'on remarque que les teintures peuvent difficilement retenir plus de 4 à 5 p. 100 de matière colorante, cela nous donne pour le colorant (qui n'a d'ailleurs pas été isolé) un prix qui serait fort à envier, par nos fabriques de couleurs (environ 50 à 60.000 fr. le kilogramme).

Les données littéraires sur la teinture en pourpre font presque complètement défaut, longtemps avant la disparition des teintureries. Ce n'est qu'au moyen âge que l'on constate un intérêt naissant pour la pourpre antique, d'abord au sens philologique. Les observations scientifiques datent du début du dix-huitième siècle et sont d'abord de nature zoologique. Je renverrai ici à l'ouvrage détaillé de R. Dedekind. On y trouve aussi les travaux importants du grand zoologue français Lacaze-Duthiers, qui, le premier, démontra de façon indiscutable que la couleur pourpre de certains murex et de certaines sortes de purpura se forme seulement à la lumière, et que avec la substance non colorée et sensible à la lumière des glandes on peut obtenir des photographies colorées.

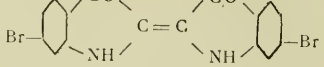
Des recherches de nature chimique sont faites par Bizio (1833-1835), A. et G. de Negri (1875) et Schunck (1879); les petites quantités de substance dont ils disposèrent suffirent cependant pour effectuer quelques réactions qualitatives qui concluaient à une analogie avec l'indigo bleu ou avec l'indirubine. Puis viennent les travaux de R. Dubois, qui rendent vraisemblable la présence d'une enzyme, la purpurase, à laquelle serait due la formation de la matière colorante. Le Tellier cherche à isoler la combinaison d'odeur caractéristique qui se produit à l'état de trace dans la formation de la matière colorante et qui, dans l'antiquité, communiquait aux teintures pourpres une odeur très désagréable; Le Tellier crut pouvoir attribuer cette odeur à la séparation de mercaptans ou de sulfures volatils, mais il n'en obtint, même par le traitement de 6.000 *Purpura lapillus*, qu'une quantité extrêmement faible, à peine caractérisable.

Ces données, en accord avec les observations de Schunck, m'engagèrent à entreprendre de nouveau l'étude des coquillages à pourpre, car il ne me paraissait pas démontré que cette matière colorante appartint à la série du thioindigo. Je pus effectuer ce travail, grâce à l'aide libérale de l'*Académie royale des sciences de Vienne*, et aussi grâce à l'aimable attention d'un certain nombre de stations géologiques de la Méditerranée. C'est un devoir pour moi de remercier spécialement M. le professeur Cori (Triest), puis M. le docteur Hermes (Rovigno), M. le professeur Dubois (Toulon) et M. le professeur Delage (Roscoff), qui mirent à ma disposition les ressources de leurs Instituts. La partie peu aisée de la recherche qui consistait à rassembler une quantité suffisante de matière première, put ainsi être simplifiée. Tandis que dans l'antiquité les escargots à pourpre devaient être attrapés avec des appâts qui étaient maintenus quelque temps dans des corbeilles au fond de la mer (travail qui constituait l'occupation spéciale des murileguli), les *Murex brandaris* et les *Murex trunculus* peuvent aujourd'hui se récolter au moyen de filets que l'on traîne au fond de la mer, et l'on peut facilement, dans les endroits favorables, en attraper plusieurs centaines dans une journée.

J'effectuais ensuite le traitement suivant : les coquillages furent brisés et le contenu des glandes à pourpre fut exposé au soleil sur du papier-filtre qui en était imbibé. La matière colorante, qui s'était ainsi développée, était débarrassée des impuretés facilement solubles, après traitement du papier par l'acide sulfurique dilué, et finalement extraite au moyen de solvants à point d'ébullition élevé, comme la quinoléine ou l'éther benzoïque. Elle s'obtient facilement à l'état de pureté par de nouvelles cristallisations; mais la préparation d'une quantité notable est un travail très pénible, et 12.000 *Murex brandaris* en fournirent seulement 1 gr. 5.

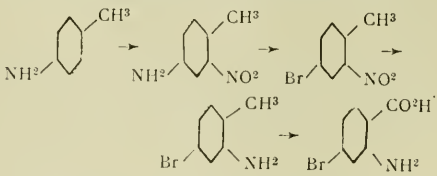
L'analyse révèle une très forte teneur en brome et s'accorde avec la composition d'un dibromindigo: les propriétés physiques et les propriétés chimiques sont également en accord avec celles du dibromo-6, 6'-indigo.

La comparaison de cette matière colorante et du dibromo-6-6' indigo synthétique est venu rendre l'identité tout à fait certaine. Le *dibromo*-6-6' *indigo*



fut d'abord préparé par Sachs à partir de l'aldéhyde *p*-bromo-*o*-nitrobenzoïque, mais il s'obtient plus facilement par le procédé suivant :

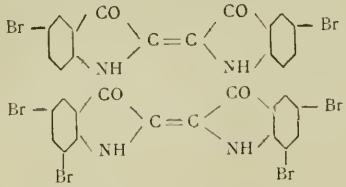
J'emploie, comme matière première, la *p-toluidine*, qui est facilement transformée en *acide bromo-anthranilique* par les réactions habituelles :



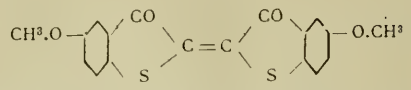
L'action de l'acide chloracétique sur cet acide fournit l'*acide bromophényl-glycine-o-carbonique*, qui, par action de l'anhydride acétique, se condense facilement en bromindoxyle ou *dibromindigo*. Les *Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning* ont eu l'amabilité de préparer une assez grande quantité de cette matière colorante et d'en faire quelques teintures par la méthode connue, au moyen de cuves à l'hydrosulfite. (*Voir échantillon* n° 4.)

Les dérivés bromés de l'indigo ont été obtenus depuis longtemps par A. v. Baeyer. Depuis quelques années, on trouve, dans le commerce, des matières colorantes qui répondent à la composition

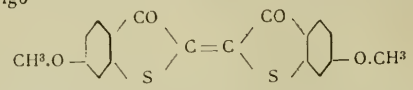
précédente; elles sont préparées par bromuration directe de l'indigo dans l'acide acétique ou dans le nitrobenzène (*Gesellschaft für chemische Industrie*), et sont essentiellement constituées par le *dibromo* et le *tétra-bromo-indigo*, les atomes de brome se trouvant respectivement en 5. et 5. 5'7, ainsi qu'il résulte des constitutions de la monobromo et de la dibromo-isatine obtenues par oxydation. Ces dérivés bromés (*Echantillons* n°s 2 et 3)



se trouvent dans le commerce sous les noms d'*indigo R* 2 *R*, 2 *B*, 6 *B*, 4 *B*, etc., de *bleu ciba* 2 *B*, etc. Leur nuance ne diffère pas notablement de celle du bleu indigo non substitué. Par contre, le *dibromo-6-6-indigo* présente une teinte rouge violet, et cette grande différence ne peut être attribuée qu'à la position des atomes de brome. Je m'assurais, en effet, que les dibromo-indigos isomères 7.7' et 4 4', non décrits jusqu'à présent, teignent en bleu (le dibromo-4. 4'-indigo en un bleu plus pur et plus vert que l'indigo), et que par conséquent la substitution du brome en para, par rapport au groupe CO, exerce une action particulière sur la nuance. Ce phénomène n'est du reste pas particulier aux dérivés bromés de l'indigo; il se rencontre aussi chez les autres produits de substitution; ainsi, parmi les quatre diméthoxy-indigos symétriques possibles, le dérivé 6.6' est violet tandis que les trois autres sont bleus. Dans la série du thioindigo, la substitution en para par rapport au groupe CO est aussi celle qui est la plus active; ainsi le *diméthoxy*-5-5'-*thioindigo*



est rouge violet, tandis que le *diméthoxy*-6-6'-*indigo*



est orangé.

La nuance du dibromo-6.6'-indigo répond bien aux prévisions que permettaient les données de la littérature ancienne. Les quelques sortes qui, en outre du *Murex brandaris* et du *Murex trunculus*, étaient aussi utilisées en teinture, donnaient probablement une nuance d'un bleu plus vif. Tandis que les premiers, notamment, produisent exclusivement du dibromo-6. 6'-indigo, les seconds produisent aussi une petite quantité d'une matière colorante bleue, dont la constitution n'a pu encore être établie avec certitude. Son influence sur la teinture est du reste assez faible.

Nous avons encore perdu une illusion. Les teintures qui, il y a des milliers d'années, passaient, dans l'ancien monde, pour les plus belles et les plus brillantes que l'on puisse obtenir, nous paraissent ternes et sombres. La pureté et la vivacité des colorants modernes tirés du goudron de houille nous ont rendus difficiles; différentes matières colorantes modernes, les dérivés du thioindigo par exemple, nous permettent d'obtenir les mêmes tons avec la même solidité. Aussi est-il peu probable que l'humanité moderne revienne à la pourpre antique, d'autant plus que la synthèse peut la lui fournir à un prix mille fois plus bas au moins que la préparation ancienne.

P. Friedlaender,
Professeur au Technologisches Gewerbe-Museum; Wien., nov. 1909.

(Traduit de l'allemand par P. Carré.)

RECHERCHES SUR L'HUILE POUR ROUGE TURC ET SES DÉRIVÉS — APPLICATION DES NOUVEAUX PRODUITS A L'IMPRESSION DU ROSE ET DU ROUGE D'ALIZARINE SUR TISSU NON HUILÉ.

Par M. M. TSCHILIKIN.

Selon la quantité d'acide sulfurique employée, on obtient, avec l'acide ricinoléique, par voie de sulfonation, des produits différents. Pour effectuer une saturation de la double liaison et passer à l'acide gras saturé, il faut prendre, d'après Grün (1), pour 1 molécule d'acide ricinoléique, 3 molécules d'acide sulfurique. En partant du dérivé acétylé ou d'acide chloroléique, Grün ne parvint pas à obtenir une saturation différente en se servant de quantités d'acide sulfurique inférieures aux quantités indiquées plus haut; l'acide sulfurique éliminait le groupe acétyle ou bien mettait en liberté de l'acide chlorhydrique, mais laissait la double liaison intacte. Ceci confirme les indications de Benedict (1) que 1 molécule d'acide sulfurique éthérifie 1 molécule d'acide ricinoléique, sans réagir avec la double liaison. Dans ces derniers temps, on a obtenu de ces éthers à l'état pur [Voir Woldenberg (*Dissert.* 1908) et Grün et Woldenberg] (2) à l'aide d'acide chlorsulfonique. J'ai étudié la réaction de sulfonation de l'acide ricinoléique dans la proportion de :

1 mol. d'acide ricinoléique avec 1 1/2 mol. H_2SO_4
1 — — 3/4 mol. H_2SO_4

(1) *B. B.*, 1906, p. 4400.

(1) Benedict-Ulzer, *Monatsch. f. Ch.*, 8, p. 208 (1887).
(2) *Americ. Chem. Soc.*, 1909, 410; *R. G. M. C.*, 1909, 160.

Voici les résultats de l'analyse des produits isolés :

	Indice d'acide	Indice de saponific.	Indice d'iode
1 mol. : 3 mol. H_2SO_4 (Irun). .	109,54	183,55	11,18
1 mol. : 1 1/2 mol.	128,18	183,80	58,6
1 mol. : 3/4 mol.	139,46	182,26	82,4

En comparant ces chiffres entre eux, on remarque qu'avec l'augmentation de la quantité d'acide sulfurique, les indices d'iode et d'acide diminuent, ce qui prouve que la réaction marche dans les sens d'une saturation et de la formation d'acides éthérifiés ; les acides éthérifiés se forment par élimination d'une molécule H_2O entre le groupe hydroxyle d'une molécule d'acide ricinoléique et le groupe carboxyle d'une autre. Ces derniers ont été obtenus à l'état pur (Voir Grün et Wetterkamp) (1).

L'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide ricinoléique a montré qu'il n'y a pas saturation de la double liaison et que l'indice d'iode ne varie pas en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec, d'abord à la température ordinaire, ensuite en chauffant au bain-marie. Le produit, ainsi obtenu, fut lavé avec de l'eau, chauffé avec une solution de chlorure de sodium et traité par l'éther ; la solution éthérée fut lavée et séchée sur du sulfate de sodium calciné. On évapore l'éther et sèche dans un exsiccateur à vide, muni d'acide sulfurique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Indice d'acide : 114 mgr. 79 KOH sur 1 gramme de substance.

Indice de saponification : 183 mgr 92.

1 gr. 0418 ont absorbé 0 gr. 92567 d'iode, ce qui rend l'indice d'iode égal à 88,8 (l'indice d'Hubl.).

Des analyses de Lunge (t. III) il résulte qu'un acide pur a pour indice d'iode 85,23 ; d'après Grün, il serait de 88,73.

Il s'est donc produit une forte éthérification et non un changement de la double liaison.

En introduisant de l'aldéhyde formique dans la réaction, j'ai obtenu des résultats tout à fait différents et très intéressants. Dans ce cas, la réaction attaque la double liaison, et il y a substitution, que l'on fasse passer un courant de gaz chlorhydrique séché ou qu'on ajoute à la fois 3/4 de molécule de H_2SO_2. Comme nous le savons (2), les aldéhydes possèdent la propriété de se condenser avec 2 molécules d'alcool avec élimination de H O en formant ainsi des acétals. Ceux-ci sont des corps liquides d'une odeur aromatique et très stables. Ils ne se décomposent même pas par les alcalis à l'ébullition.

En outre, on sait (3) que la formaldéhyde réagit avec des substances qui contiennent des groupes hydroxylés, de sorte que, dans les substances renfermant un nombre pair de ces groupes ces derniers sont entièrement substitués par des groupes méthylène, tandis que, dans les substances ayant un nombre impair de groupes, tous les groupes, à l'exception d'un seul, sont substitués. La proximité d'un groupe carboxylique, sans empêcher entièrement cette réaction, la ralentit, ce qui a lieu avec l'acide tartrique (1).

Puisque l'acide ricinoléique contient un groupe OH et qu'un second peut être introduit par sulfonation, il était intéressant de lui appliquer cette réaction de condensation.

J'ai opéré de la manière suivante :

J'ai introduit 200 grammes d'acide ricinoléique et versé 100 centimètres cubes de solution d'aldéhyde formique à 37,7 p. 100 dans un ballon, dans lequel je fis passer ensuite du gaz chlorhydrique pendant une heure à la température ordinaire, et pendant une seconde heure à 100° C. J'ai séparé l'excès de formaldéhyde et traité le produit résultant comme dans les cas précédents.

Il avait une odeur forte et aromatique.

Voici les résultats d'analyse : 1 gr. 5236 de substance absorbèrent 0 gr. 99072 d'iode, d'où un indice d'iode de 65,01. Donc, la double liaison était substituée dans le tiers de ma substance.

Indice de saponification, 183 mgr. 1 KOH
— d'acide 143 mgr. 49

preuve de simple éthérification.

Pour déterminer comment se comportait un acide non saturé et gras, d'un type analogue, mais n'ayant pas de groupe OH dans sa composition, j'ai traité l'acide oléique de la même façon. Ce traitement n'a rien changé à son caractère ; ainsi l'indice était égal à 191,12, et 0 gr. 538 d'acide avait absorbé 0 gr. 49972 d'iode, d'où un indice d'iode ayant pour valeur 92,8 [Lunge, 90,07].

Ceci prouve que la condensation, avec l'aldéhyde formique, dépend de la présence du groupe hydroxylique.

La sulfonation, en présence de formaldéhyde, fut réalisée avec 3/4 molécule de H_2SO_4 sur 1 molécule d'acide ricinoléique, en ajoutant, dès le commencement, la moitié de formaldéhyde (en solution) par rapport au poids de l'acide ricinoléique.

Vingt-quatre heures après, le produit de la réaction fut traité comme précédemment.

L'analyse de ce produit a donné un indice d'iode deux fois plus petit que l'indice donné par l'analyse d'un corps sulfoné non soumis à l'action de la formaldéhyde.

0 gr. 5971 de substance, absorba 0 gr. 2286 d'iode; l'indice d'iode est donc égal à 38,2.

De ces expériences, il résulte que, lors de la condensation de CH_2O avec l'acide ricinoléique, l'action des acides sulfurique et chlorhydrique se porte sur la double liaison. Je m'occupe en ce moment d'isoler, à l'état de pureté, les produits obtenus.

(1) *Zeitschr. f. Farben-Industrie*, 1908, 375; 1909. 279.
(2) Beilstein, I, 1908.
(3) Beilstein, suppl.

(1) Tollens, *B.B.*, XXX, 2510.

Ces produits condensés trouvent une application dans l'impression du rouge et du rose d'alizarine sur tissu non préparé ; mélangés à l'eau, dans les proportions de 1 à 10, ils donnent des émulsions qui se maintiennent, sans décomposition, même pendant des mois.

M. Tschilikin,
Laboratoire de la Manufacture des Trois-Montagnes, à Moscou.

9/24 novembre 1909.

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE SCHIFF ET DE LA MATIÈRE COLORANTE A LAQUELLE ELLE DONNE NAISSANCE

Par H. DAMIANOVICH (1).

II

CONSTITUTION DES SELS DE ROSANILINE

Ayant développé la théorie de la réaction de Schiff, ainsi que la constitution de la matière colorante violette obtenue avec l'aldéhyde formique, en nous basant sur la formule de constitution de la fuchsine, proposée par Rosenstiehl, et montré les désavantages de la formule Fischer-Nieztki-Schmidhlin, si l'on veut arriver avec elle à une interprétation simple des mêmes faits, il nous reste, avant de passer à la partie expérimentale, à démontrer actuellement l'état de nos connaissances sur la constitution des sels de rosaniline et quels sont les raisonnements fondamentaux qui nous amènent à considérer *que la formule Rosenstiehl est celle qui, jusqu'à présent, explique le plus grand nombre de faits, et de la façon la plus simple.*

Comme les matières colorantes de ce groupe dérivent de la base *rosaniline*, il nous faut voir d'abord comment furent établies sa constitution et sa synthèse, sur laquelle presque tous les chimistes se trouvent aujourd'hui d'accord.

Synthèse et constitution de la base rosaniline. — L'histoire de la constitution de ce composé remonte à l'époque de la découverte des premiers colorants synthétiques. Lorsque Perkin découvrit la *mauvéine* (1856), Nathanson signalait, pour la première fois, la formation du rouge d'aniline.

En 1862, Hofmann déterminait la composition de la fuchsine industrielle, provenant de l'oxydation de l'aniline commerciale, et il trouvait la formule : $C^{20}H^{19}N^3H^2O$, qui correspond à la base dénommée par lui rosaniline, dont le chlorhydrate constitue la fuchsine.

A cette époque, il était difficile d'expliquer la formation de la fuchsine en C^{20} par l'aniline en C^6. Mais aussitôt qu'il fut démontré que l'aniline pure ne donnait pas naissance à la couleur rouge, et que, pour obtenir celle-ci, il fallait avoir recours *à la paratoluidine*, Hofmann expliqua ladite réaction par la formule suivante :

$$C^6H^5NH^2 + 2\,C^6H^4 < \begin{matrix} NH^2 \\ CH^3 \end{matrix} + O^3 = C^{20}H^{21}N^3O + 2\,H^2O$$

On sut plus tard que la paratoluidine seule ne donnait aucune matière colorante. Le premier qui signala ce fait fut Coupier, et la Société Industrielle de Mulhouse chargeait Rosenstiehl de répéter les expériences de Coupier.

Rosenstiehl, dans un long mémoire, confirma la découverte de Coupier et constata que la toluidine commerciale était un mélange d'ortho et de paratoluidine (1). De ces expériences, il résultait que le rouge Coupier provenait de l'oxydation de l'ortho et de la paratoluidine, tandis que celui d'Hofmann s'obtenait par l'oxydation d'un mélange d'aniline et de paratoluidine. C'est-à-dire que si Coupier constatait que le rouge toluène se formait seulement par oxydation de la toluidine sans aniline, c'était dû précisément à ce que découvrit plus tard Rosenstiehl, c'est-à-dire que la toluidine commerciale n'était qu'un mélange d'ortho et paratoluidine, puisque cette dernière seule est incapable de donner des colorants rouges par l'oxydation.

Les premiers essais de cette époque avaient pour but de découvrir le rapport existant entre les différents rouges obtenus avec les anilines isomères pour pouvoir tirer, de l'étude rationnelle de leur synthèse, des idées plus exactes de leur constitution, laquelle était presque inconnue.

De toutes ces études, on était arrivé à établir une théorie assez précise pour expliquer la formation de la rosaniline. Ainsi, par exemple, on put établir, avec rigueur, que le dit processus synthétique s'effectuait en deux phases ; dans la première phase, la paratoluidine se transforme par oxydation en acide para-amino-benzoïque :

$$CH^3C^6H^4NH^2 + O^3 = H^2O + CO.OH, C^6H^4NH^2$$

et dans la deuxième phase cet acide, par condensation avec l'aniline, se transformait en para-rosaniline :

$$C.O^2H.C^6H^4.NH^2 + \begin{matrix} C^6H^5.NH^2 \\ C^6H^5.NH^2 \end{matrix}$$

$$= HO.C - \begin{matrix} C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4NN^2 \\ C^6H^4NH^2 \end{matrix} + H^2O$$

Pour déterminer quel est le groupement fondamental de la rosaniline, voici comment on a procédé :

Les leuco-dérivés des rosanilines en C^{19} et C^{20}, traités par le nitrite de potassium, en solution chlorhydrique, donnent des hexa-azoïques, lesquels, en présence de l'alcool bouillant, se transforment en leurs hydrocarbures générateurs, constituant le

(1) Voir *R. G. M. C.*, t. XIII, 1909, p. 353.

(1) *Annales de chimie et physique*, 189, 1872.

groupement fondamental ou support de la molécule de rosaniline :

$$H.C \equiv (C^6H^4NH^2)^3 \rightarrow H.C. \equiv (C^6H^4N = NCl)^3$$
$$\rightarrow HC \equiv (C^6H^5)^3$$

Le groupe fondamental, dans le cas de la para-leucaniline, est donc le triphénylméthane — ceci se prouve encore par la réduction du trinitro-triphénylméthane en para-leucaniline (1).

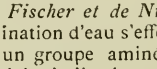
Restait à fixer la position des groupes aminogènes. Comme la rosaniline se forme par l'oxydation de la paratoluidine en présence de l'aniline, on a conclu qu'au moins un aminogène (celui qui se trouvait dans la situation 4 dans la toluidine par rapport à CH^3) se trouve dans la situation *para*. Plusieurs synthèses effectuées expérimentalement viennent à l'appui de cette hypothèse, comme la réduction du produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque para-nitrée avec deux molécules d'aniline donnant d'abord la leucaniline en C^{19} et ensuite, par oxydation, la rosaniline en C^{19} : ou bien celle que l'on obtient en partant de différents dérivés para-nitrés ou para-aminés par condensation avec deux molécules d'aniline. D'autre part (2), en chauffant la rosaniline avec l'acide chlorhydrique (dans un autoclave pendant 12 heures), elle se décompose, et donne, entre autres produits, la para-diaminobenzo-phénone

$$H^2N.C^6H^4.CO.C^6H^4NH^2,$$

ce qui indique que les deux autres groupes aminogènes se trouvent aussi en situation *para*.

La transformation de l'hexa-azo-rosaniline (C^{19}) par l'action de l'eau bouillante en aurine, laquelle s'obtient par la condensation du phénol avec la di-para-hydroxy-diphénylméthanone en présence du trichlorure de phosphore, est encore une nouvelle preuve de la constitution adoptée.

De tout ceci, il résulte que la rosaniline est le dérivé para-triaminé du triphényle carbinol, alcool tertiaire du para-triamino-triphénylméthane, dont la constitution est:

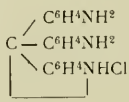


Constitution des sels de rosaniline. — Si l'on est d'accord sur la constitution de la rosaniline, il en est autrement pour l'explication de *l'apparition de la couleur par l'action d'un acide sur la rosaniline*, c'est-à-dire la *transformation* de la base para-rosaniline incolore en fuchsine colorée.

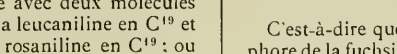
Il a toujours existé sur ce point plusieurs avis ; quelques-uns supposaient que l'élimination de l'eau s'effectuait par le changement fondamental de la constitution d'un des centres amino-phénylés; d'autres croyaient que la structure fondamentale ne variait pas et qu'il y avait seulement élimination d'eau.

Le problème principal qu'ils voulaient résoudre n'était pas la simple action de l'acide, mais ce qui se rattachait à elle d'une façon intime : *le problème de la coloration*. Fischer soutenait que ladite coloration provenait d'un nouvel arrangement *intermoléculaire des doubles liaisons* d'un des centres, tandis que, pour Rosenstiehl, elle était due à l'opposition de fonctions (polarités opposées) entre les radicaux qui remplacent les hydrogènes des phényles situés en *para*, et le radical qui sature la quatrième valence du carbone central.

Formules de Fischer et de Nieztki. — Fischer croit que l'élimination d'eau s'effectue entre le OH du carbinol et un groupe aminé, avec la transposition moléculaire indiquée par la formule :



C'est-à-dire que Fischer admet, comme chromophore de la fuchsine, le complexe moléculaire (1)



pour exprimer la constitution de la para-quinone lorsqu'elle était considérée comme un peroxyde.

Quand Fitiig eut considéré la quinone comme une dicétone :

Nieztki modifia la formule de Fischer et lui donna une forme quinoïde :

$$ClH \overset{+}{-} HN = C^6H^4 = C = (C^6H^4NH^2)^2.$$

Nous ne nous expliquons pas comment cette façon de considérer la constitution de la fuchsine est plus avantageuse pour l'interprétation de ses réactions, ni comment il se fait que Nieztki (2) oublie ce point jusqu'à remplacer ces avantages par d'autres d'ordre typographique, quand il veut démontrer précisément la valeur scientifique de sa modification.

Formule de Rosenstiehl. — Par contre, Rosenstiehl (3) considère la rosaniline comme un alcool tertiaire ou carbinol dont l'éther chlorhydrique est la fuchsine :

$$ClC \equiv (C^6H^4 . NH^2)^3.$$

Dans un mémoire relatif aux *Idées actuelles sur la constitution des matières colorantes du triphénylméthane* (4), Wahl a comparé les interprétations données avec la formule Fischer-Nieztki d'un côté

(1) Lefèvre, *Traité des matières colorantes organiques*, vol. II, p. 914.
(2) Behal, *Traité de chimie organique*, t. II, p. 385.

(1) Wahl, *les Idées actuelles sur la constitution des matières colorantes de triphénylméthane.*
(2) Nieztki, *Chimie des matières colorantes*, p. 7.
(3) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. 1880, vol. II, pp. 342 et 426.
(4) *Les Récents Progrès de la Chimie*, p. 63.

et celle de Rosenstiehl de l'autre, sur le phénomène de la décoloration du violet cristallisé par l'action de l'hydrate de sodium, et il a cherché à montrer l'avantage de la première formule (*loc. cit.*). Cette explication de Wahl n'est satisfaisante qu'à la condition d'admettre des transpositions moléculaires dans la métamorphose des sels de rosaniline. Il est incontestable que ces transpositions sont admises, en chimie moderne, dans un grand nombre de réactions, mais comme étant l'explication la plus simple des phénomènes, et la science adopte une explication compliquée, quand elle ne dispose pas d'une autre plus simple.

Cette simplicité n'existe pas pour les séries de transformations admises par Fischer; on la rencontre, au contraire, dans les formules de Rosenstiehl.

Il convient, pour ces raisons, d'examiner minutieusement le mémoire présenté à la Société chimique de Paris, par Rosenstiehl, dans lequel il résume et juge les faits et considérations théoriques résultant des deux formules. Nous verrons ainsi que la plus grande partie des interprétations données par la formule de Fischer sont extrêmement compliquées et que presque toutes leurs transpositions sont inutiles.

Discussion des formules de Fischer, Rosenstiehl et Nietzki. — Il faut noter que Fischer soutient que le HCl agit sur un des aminogènes en rendant l'azote pentavalent et provoquant la déshydratation entre le OH carbinolique et l'hydrogène d'un des aminogènes (V. la formule ci-dessus).

C'est cette formule qu'examine Rosenstiehl.

Il commence par étudier toutes les réactions principales sur lesquelles on a basé la constitution des composés de la rosaniline:

La transformation du sel en leucaniline, la transformation du même en dérivé diazoïque et la transformation de la base para-rosaniline.

La formation de la paraleucaniline par l'action de l'hydrogène sur la fuchsine est interprétée, par Fischer, de la façon suivante :

$$(H^2N.H^4C^6)^2 = \underbrace{C.C^6H^4NH.HCl.}_{} + H^2$$

$$= (H^2N.H^4C^6)^2 = C\left\langle\begin{matrix} H \\ C^6H^4NH^2 \end{matrix}\right. + HCl.$$

D'après lui, dans cette réaction le N passe de pentavalent à trivalent; les trois groupes aminophénylés inégaux, dans la fuchsine, arrivent à être équivalents dans la paraleucaniline, un atome de H se fixe directement sur le C, et la liaison particulière du N avec le C central se détruit.

La formation du dérivé diazoïque est représentée par l'équation suivante :

$$(H^2N.H^4C^6)^2 = \underbrace{C = C^6H^4.NH.HCl.}_{}$$

$$\rightarrow (ClN = N.C^4H^4)^2 = C\left\langle\begin{matrix} OH \\ C^6H^4N = NCl. \end{matrix}\right.$$

dans laquelle il faut admettre aussi que les trois groupes amino-phényles, inégaux dans le sel de rosaniline, se trouvent équivalents dans le dérivé diazoïque et que la liaison particulière de l'azote disparaît.

La transformation du sel en base serait:

$$(H^2N.H^4C^6)^2 = \underbrace{C.C^6H^4.NH.HCl.}_{} + NaOH$$

$$= (H^2N.H^4C^6)^2 = C\left\langle\begin{matrix} OH \\ C^6H^4NH^2 \end{matrix}\right. + NaCl.$$

où nous remarquons à peu près la même série de transpositions moléculaires que dans les cas précédents,

La conclusion tirée par Rosenstiehl de ces faits (*loc. cit.*) ne paraît pas juste à Wahl, par la raison que, actuellement, on connaît plusieurs genres de composés, qui n'ont pas la même constitution quand ils se trouvent à l'état libre et quand ils sont à l'état de sels.

Tels sont, par exemple, les dérivés nitrés, les dérivés cétoniques, les dérivés nitrosés, etc., corps désignés précisément, en raison de cette propriété, sous le nom de pseudo-acides ou pseudo-bases.

Pour nous, nous croyons exactes les vues de Rosenstiehl, malgré les critiques de Wahl, pour la raison que, s'il existe *deux interprétations plus ou moins exactes d'un même fait, il est logique d'accepter la plus simple, qui, dans ce cas, serait celle qui est basée sur la similitude de constitution entre le sel et la base.*

Continuons l'examen du mémoire de Rosenstiehl.

En admettant, comme le fait Fischer, pour le sel la formule précédente, la base devrait être :

$$(H^2N.C^6H^4)^2 = \underbrace{C - C^6H^4.NHOH}_{}$$

puisque le (OH) remplace, dans ladite réaction, l'atome de Cl, dont il doit occuper la place. Mais, dans cette supposition, nous nous verrions obligés d'imaginer pour la para-rosaniline, qui est stable, la constitution d'un hydrate d'ammonium quaternaire, lequel serait instable. Par contre, si la base est un carbinol, le sel devrait être l'éther chlorhydrique ($Cl - C \equiv (C^6H^4NH^2)^3$) de l'alcool tertiaire dérivé du triamino triphénylméthane :

$$[OH - C \equiv (C^6H^4NH^2)^3].$$

En résumé, Rosenstiehl, pour interpréter les transformations indiquées, exclut: la possibilité de l'état d'anhydride interne dans la molécule fuchsine; l'inégalité d'un des centres aminophénylé et la double liaison admise par Fischer pour le N.

D'après lui, les transformations précédentes doivent être exprimées de la façon suivante :

1° Celle de la fuchsine en leucaniline, par l'équation :

$$\underset{-}{Cl} - C \equiv (C^6H^4NH^2)^3 \underset{+}{+} H^2 =$$

$$\underset{+}{H} - C \equiv (C^6H^4.NH^2)^3 \underset{+}{+} HCl.$$

2° La transformation en dérivé diazoïque s'effec-

tuera dans le même sens que pour un sel de triamine :

$$Cl.C \equiv (C^6H^4NH^2)^3 \rightarrow Cl - C \equiv (C^6H^4N = N.Cl)^3.$$

3° La formation de la para-rosaniline par l'équation :

$$Cl.C \equiv (C^6H^4NH^2)^3 \rightarrow OH.C \equiv (C^6H^4NH^2)^3.$$

Il est incontestable que, dans toutes ces réactions, la formule de Rosenstiehl présente une grande simplicité, car si nous appelons R le complexe électropositif $-C \equiv (C^6H^4NH^2)^3$, nous pouvons les comprendre (1) dans la catégorie des transformations les plus simples de la chimie.

Dans les transformations que Fischer essaie d'interpréter au moyen de sa formule, nous avons remarqué que la double liaison de N, ainsi que les autres transpositions intermoléculaires, changent continuellement de sens, sans obéir à aucune règle fixe. Nous aurons encore l'occasion de remarquer ces arrangements arbitraires, à propos d'autres actions que Fischer découvre et que Rosenstiehl conteste dans la deuxième partie de son mémoire. (Voir *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1880, vol. XXXI, p. 428.)

Examinons sommairement l'interprétation qu'on donne aux nouveaux faits relatifs à ladite matière colorante, suivant qu'on adopte la formule de Rosenstiehl ou celle de Fischer.

Le vert malachite s'obtient par l'action de la diméthylaniline sur l'aldéhyde benzoïque :

$$C^6H^5CHO + 2\,C^6H^5.N(CH^3)^2 = H^5C^6.CH = (C^6H^4N(CH^3)^2)^2$$

En oxydant ce *leucodérivé*, on a la base du vert :

$$H^5C^6.C.OH = [C^6H^4N(CH^3)^2]^3$$

Au lieu de cette façon si simple pour la formation du vert malachite, Fischer, admettant la double liaison pour le N dans la fuchsine, est obligé de l'adopter aussi pour le vert, et il en arrive à supposer que la transformation de la *leucobase* par oxydation s'effectue de la façon suivante :

$$H^5C^6.CH = [C^6H^4.N(CH^3)^2]^3 + O^2$$

$$= \begin{matrix} H^5C^6 \\ (H^3C)^2NHC^6 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ NCH^3 \end{matrix} + CH^2O + H^2O$$

dans laquelle, pour obtenir la double liaison de l'azote, on suppose qu'un des méthyle se transforme, par oxydation, en aldéhyde formique.

Plus tard, ce même auteur, par suite des études de Doebner, se vit obligé d'écarter, de ce processus d'oxydation, la production d'aldéhyde formique, et pour expliquer la présence de CH^2 dans la molécule du vert malachite, dont il ne tenait pas compte auparavant, il propose la formule suivante, encore plus compliquée que la précédente :

$$\begin{matrix} H^5C^6 \\ (H^3C)^2NH^4C^6 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ N \end{matrix} \Big\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix}$$

(1) En exceptant la transformation en dérivé diazoïque.

Fischer préfère cette formule à celle présentée par Doebner :

$$\begin{matrix} H^5C^6 \\ (H^3C)^2NH^4C^6 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ N - CH^3 \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$$

car elle exprime beaucoup mieux l'analogie de ce vert avec la rosaniline.

Mais, exprimée ainsi, l'analogie n'est pas parfaite car, suivant l'observation très juste de Rosenstiehl, le N dans la rosaniline figure comme trivalent, tandis que dans la formule proposée par Fischer, pour le vert, cet élément figure comme pentavalent.

Pour interpréter la transformation de la base du vert en sel avec élimination d'eau, Fischer croit que l'*oxydrile du carbinol* se joint à un H d'un des *méthyle* et que l'union s'établit entre le C méthanique et celui du méthyle du noyau phényl-méthylaminé suivant le schéma :

$$-C \begin{matrix} | \\ OH \end{matrix} < C^6H^4N \Big\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix} \Big| H$$

D'après Rosenstiehl, il y a ici une erreur de raisonnement, car on ne tient aucun compte de la présence du HCl, qui contient le H nécessaire pour former de l'eau avec le OH, et par suite il propose l'équation suivante :

$$H^5C^6 - \underset{OH}{\underset{|}{C}} = [C^6H^4N(CH^3)^2]^2 + HCl$$

$$H^5C^6 - \underset{Cl}{\underset{|}{C}} = [C^6H^4N(CH^3)^2]^2 + H^2O$$

Même en admettant les transpositions dans la formule Fischer, il y a une nouvelle difficulté inévitable que l'on essaie d'écarter avec une nouvelle explication, et au moyen d'une nombreuse série de transformations des groupes et de doubles liaisons avec des complications au-dessus de toute imagination.

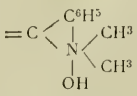
En effet, en admettant la formule précédente, nous nous trouvons en présence du groupe :

$$= C \Big\langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ N \\ | \\ Cl \end{matrix} \Big\langle \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

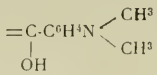
correspondant à la catégorie des *ammonium quaternaires*, lesquels, pour remplacer leur atome de Cl par OH, exigent l'action de l'oxyde d'argent, tandis que le vert malachite le fait facilement et dans le même sens que la fuchsine.

Pour expliquer cette anomalie, on a fait remarquer que le N en raison de sa liaison avec le triphényl-carbinol, peut acquérir des *propriétés spéciales* et on a admis deux phases pour exprimer la réaction : dans la première le Cl est remplacé par

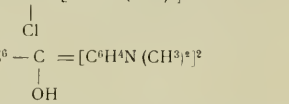
le OH, et il se forme l'oxyde d'ammonium correspondant :



dans la deuxième, il y a rupture des doubles liaisons pour régénérer le carbinol :



A côté de cette façon si compliquée d'exprimer la réaction, nous avons l'interprétation de Rosenstiel, d'après laquelle elle s'opère dans le même sens que dans la formation de la rosaniline



à tel point qu'en désignant par V le groupe fonctionnel caractéristique du vert malachite (1) $[C^6H^5 - C = (C^6H^4 - N(CH^3)^2]^2$ (qui reste intact dans beaucoup de transformations), il arrive à représenter la réaction d'une façon excessivement simple :

$$\underset{\text{vert}}{VCl} + NaOH = \underset{\text{base}}{VOH} + ClNa.$$

Toute cette simplification est due, comme le dit Rosenstiehl, à ce qu'il ne fait pas d'hypothèse sur la façon dont est lié le nitrogène.

Après avoir fait remarquer que le violet du *méthyl-aniline* donne lieu à de pareilles observations, Rosenstiehl examine l'autre objectif fondamental poursuivi par la théorie de la liaison particulière du N, c'est-à-dire l'interprétation des phénomènes de coloration (*loc. cit.*).

Par ce qui précède, on a pu se rendre compte de la nature des transformations moléculaires créées par Fischer et de leur arbitraire, et aussi qu'elles ont été ajoutées, par lui, à sa théorie générale, au fur et à mesure que de nouveaux faits se présentaient, jusqu'à ce que la complication atteigne son maximum, lorsqu'il tente d'interpréter la formation du vert malachite. Il en résulte donc que les transpositions intermoléculaires de Fischer n'appartiennent pas à la catégorie de celles que la chimie moderne étudie, comme le prétend Wahl.

C'est particulièrement pour éclaircir ce point et avoir une base solide sur laquelle pourrait s'appuyer notre discussion, que nous avons développé si minutieusement la théorie de Rosenstiehl.

Ceci établi, nous allons résumer les avis les plus autorisés des auteurs qui ont statué en faveur de l'une ou de l'autre des deux théories.

(1) Qui fonctionne comme électro-positif.

D'après Lefèvre (1), la formule de Fischer a le grand inconvénient de supposer l'existence d'une rosaniline anhydre, qui n'a jamais été isolée. Par contre, il donne la préférence à la formule de Rosenstiehl, en raison de l'interprétation facile et simple avec laquelle elle expose les faits constatés jusqu'à présent, ceux découverts par lui-même et ceux qui avaient été prévus dans sa théorie; dans ce dernier cas se trouvent les fuchsines qui renferment quatre molécules d'acide chlorhydrique.

D'après Fischer et Jennings, la formule de Rosenstiehl présente l'inconvénient de ne pas expliquer les différences de propriétés entre le *cyanhydrate* et le chlorhydrate de rosaniline :

$$NC - C \equiv (C^6H^4NH^2)^3 \qquad C - IC \equiv (C^6H^4, NH^2)^3$$

dont le premier est incolore, insoluble dans l'eau et insensible aux alcalis, tandis que le deuxième est coloré, soluble dans l'eau et sensible aux alcalis, qui le décolorent complètement par leur action.

A ceci Rosenstiehl fait remarquer que le radical CN est légèrement négatif par rapport à celui d'autres acides (tels que HCl, SO^4H^2, etc.); il n'est donc pas capable de provoquer la coloration par opposition de fonctions.

En outre, il faut tenir compte que le radical CN remplit des fonctions très variées suivant la constitution du composé dont il fait partie (pour constater ceci, il suffit de rappeler les *cyanures*, les *nitriles*, les *carbylamines*, etc.) et en même temps très distinctes de celles que rempliraient, dans des conditions identiques, les radicaux négatifs, tels que celui de l'acide chlorhydrique. Ainsi donc on ne doit pas tenir compte de cette objection.

Une autre objection que fait Fischer se base sur ce que la formule Rosenstiehl n'explique pas les analogies qui existent entre la fuchsine et l'aurine, ce qui n'arrive pas avec sa formule qui les exprime fidèlement :

fuchsine : $[H^2NH^4C^6]^2 = C - C^6H^4NH^2Cl.$

aurine : $[HOH^4C]^{62} = C - C^6H^4O.$

Rosentiehl fait remarquer que ces analogies sont factices, puisqu'il n'est pas raisonnable de comparer l'anhydride rosolique, qui se forme à 200° C. et qui n'est pas coloré, avec la fuchsine qui se forme à froid et qui est un véritable colorant. Par contre, la comparaison est admissible entre les combinaisons métalliques de l'acide rosolique que l'on obtient à froid et qui sont de véritables colorants, si nous adoptons la formule de Rosenstiehl :

$$\underset{\text{chlorhydrate de rosaniline}}{Cl - C \equiv [C^6H^4.\ NH^2]^3.} \qquad \underset{\text{aurate de sodium}}{C \equiv [C^6H^4.\ OH]^3.}$$

Il n'en est pas de même si l'on adopte celle de Fischer.

Un éther chlorhydrique étant le dérivé monohalogéné de la rosaniline, sous l'action du cyanure de potassium devait donner lieu à la formation

(1) LEFÈVRE, *Traité des matières colorantes*, vol. II, p. 91.

d'un nitrile, c'est-à-dire il devrait agir de la même façon que les éthers en général. Cette action, prévue par la formule de Rosenstiehl, a été confirmée par l'expérience ; en effet, cet auteur a pu préparer le nitrile correspondant.

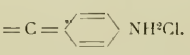
La formation des éthers oxydes, prévue aussi par ladite formule, a été confirmée par le même auteur, qui les a obtenus en faisant agir l'hydrate de potassium, en solution alcoolique, soit sur l'éther chlorhydrique du triamino-triphénylcarbinol, soit sur la parafuchsine.

Nieztki fait remarquer que, dans la transformation du carbinol en matière colorante, l'élimination de l'eau au moyen de l'oxydrile carbinolique et d'un atome d'hydrogène d'un groupe aminé doit être admise (Voir *Chimie des matières colorantes organiques*, p. 134), mais il modifie la formule de Fischer en lui donnant la formule quinoïde.

La formule modifiée ainsi par Nieztki se prête aux mêmes critiques que celles formulées contre la formule de Fischer. Certes, un composé de cette façon devrait donner, sous l'action des alcalis, un hydrate d'amine instable, ce qui est contraire à la réalité, car la rosaniline est stable. En outre, Nieztki ne relève aucune des objections faites à la formule de Fischer, sur laquelle il appuie la sienne, et que nous avons examinées. Par conséquent, l'avantage fondamental de la formule de Nieztki est *d'ordre typographique, celle d'occuper moins d'espace,* et cet auteur défend ce point de vue avec acharnement, jusqu'au point de remplacer, par cet avantage, tous les autres qu'il devrait mentionner à l'appui de sa modification, si véritablement elle constituait un progrès. Il n'est pas inutile d'ajouter qu'un semblable avantage ne mérite pas d'être tenu en considération lorsqu'il s'agit d'une discussion scientifique.

En outre, ce qu'affirme Nieztki est équivoque quand il dit : « Nous ne considérons pas cette façon de formuler comme distincte de celle de Fischer », puisque nous ne pouvons comparer le groupe fondamental (lequel joue un rôle distinct des autres groupes aminophénylés de la fuchsine) de la formule de Fischer représenté par :

avec celui de la formule de Nieztki, qui est :



En effet, ce dernier représente les *quatre doubles liaisons* qui servent de base à la nouvelle théorie de Schmidlin, comme nous le verrons plus loin, tandis que le premier est constitué par *trois doubles liaisons aromatiques* pareilles à celles de la théorie de Rosenstiehl et qui sont repoussées par Schmidlin.

Cependant, Nieztki attaque la formule Rosenstiehl et ne l'admet pas. (Voir Nieztki, *loc. cit.*)

Les objections que Nieztki formule contre la théorie de Rosenstheil sont faciles à réfuter.

Witt et d'autres auteurs ont démontré que la coloration des matières colorantes, en général, ainsi que leurs principales propriétés, sont dues à l'existence, dans les molécules de ces composés, de certains groupements atomiques caractéristiques (chromophores, auxochromes, groupes salifiables, groupes bactochromes, groupes hipsochromes, etc.) et aussi à la façon de coordination de ces matières colorantes, par rapport aux différentes parties de l'édifice moléculaire.

Ainsi donc, la coloration fluorescente, le spectre d'absorption, les propriétés tinctoriales et les autres propriétés qui donnent son individualité propre au groupe des matières colorantes, dépendent principalement de la nature, de la situation desdits groupes fonctionnels actifs. Ce qui n'empêche aucunement que *tous les colorants aient des doubles liaisons pareilles* à celles des quinones, ainsi que Nieztki prétend le faire avec les colorants du triphénylméthane.

Par contre, les rapports généraux, qui unissent les différents groupes de matières colorantes, devront être schématisés par une *théorie générale de la coloration* qui n'a pas encore été formulée, et non par une théorie qui subordonne les lois du phénomène de la coloration *à la seule existence des doubles liaisons quinoniques.* En agissant de cette dernière façon, nous tomberions dans l'erreur de considérer *comme général*, l'un des nombreux cas *particuliers* du phénomène de la coloration. Ni le cas particulier du triphénylméthane, ni l'opposition de fonctions, ni celui des doubles liaisons appartenant aux dérivés quinoniques ne peuvent constituer par eux-mêmes une base générale qui puisse servir de support à une théorie étendue sur les causes de la coloration de la fluorescence, etc., et qui soit en rapport avec la constitution intime des matières colorantes. La loi générale de ces phénomènes doit se trouver dans l'unification des lois partielles que nous offrent les différents groupes de matières colorantes, et non dans un cas isolé.

Toutes ces considérations nous amènent à repousser la première objection de Nieztki contre la formule de Rosenstiehl : les différents groupes de matières colorantes peuvent conserver entre eux de grands rapports, quant à la cause de leurs principales propriétés, malgré la disposition particulière et distincte des groupements moléculaires, afférentes à chacune des diverses catégories que lesdites substances sont susceptibles de former. En un mot, la loi générale qui règle les différentes propriétés des matières colorantes subsistera, malgré les différences de détails motivées par la constitution particulière de chaque groupe.

Quant à la deuxième objection de Nieztki, basée sur l'impossibilité d'interpréter, par les formules de Rosenstiehl, la substitution de l'atome du chlore par un autre radical négatif, elle est sans valeur. Pour nous en rendre compte, il suffit de rappeler que ce dernier a établi, dans le mémoire ci-dessus indiqué, la fonction chimique du composé moléculaire caractéristique de la fuchsine.

Ce dernier, en effet, fonctionne comme élément électro-positif, et si nous le désignons par R, nous arrivons comme Rosenstiehl, à comprendre les métamorphoses des sels de rosaniline dans la catégorie des réactions générales de la chimie.

De cette façon simple dont la fuchsine se comporte dans les réactions communes, on déduit facilement que n'importe quel radical électro-négatif, qui dégage plus de chaleur avec l'électro-positif R que celle développée par le radical négatif, sera capable de remplacer ce dernier.

Relativement à la dernière objection de Nieztki, il faut signaler que Rosenstiehl *ne considère pas le tétrachlorhydrate* de rosaniline comme un véritable colorant, car, par suite de l'action de l'acide, les groupes aminogènes ont perdu leur caractère d'auxochromes basiques, en devenant pentavalents et, par conséquent, *l'opposition de la fuchsine* de ces aminogènes, par rapport au radical négatif (Cl) uni à la tétravalence du C central, a disparu et avec elle *la coloration*. Cela ne veut pas dire que ledit tétrachlorhydrate ait perdu *la constitution* d'un colorant, ainsi que l'affirme Nieztki, puisque l'acide n'a pas détruit *complètement* la coloration, étant donné qu'elle reparaît par dilution. Ce qui est arrivé dans cette action, c'est que l'acide a fait passer à l'état latent la coloration (s'il est permis de nous exprimer ainsi), *empêchant l'opposition de fonctions*, mais sans détruire la constitution du colorant ; il suffit, en effet, de rétablir l'opposition de fonctions par la décomposition de la combinaison neutre des aminogènes avec l'acide, soit par dilution ou par l'action d'une base, pour que la coloration se présente à nouveau unie à l'opposition de fonctions :

$$\underset{-}{Cl}\ C \equiv (C^6H^4\ NH^2HCl)^3 \underset{\text{neutre}}{\rightarrow} \underset{-}{Cl}\ C \equiv (C^6H^4NH^2)^{\underset{+}{3}}.$$

Nous en concluons donc qu'aucune des objections formulées par Nieztki sur la théorie de Rosenstiehl n'a une valeur suffisamment précise pour détruire cette dernière ; ce sont des objections de détail, qui sont formulées facilement, mais qui n'affectent pas le centre fondamental du problème.

Par contre, il n'en est pas ainsi en ce qui concerne les objections formulées contre la théorie de Fischer, car ni cet auteur ni Nieztki ne les ont encore relevées.

Le seul avantage notable pour la formule de ce dernier, est d'ordre typographique, ceci personne ne l'a contesté.

Il résulte des expériences de Prud'homme (1), que la rosaniline ordinaire aussi bien que son dérivé sulfoné se comportent comme des bases énergiques, dont la basicité est due, tout à la fois, à la présence du OH et des groupes NH^2. Les groupes OH, par suite de ce qu'ils sont plus basiques que les NH^2, agissent les premiers. En outre, cet auteur soutient que les réactions de la fuchsine et de sa base peuvent être comparées à celles des bases minérales et de leurs sels : la rosaniline décompose à froid les sels ammoniacaux (Hofmann) et à chaud les Mg, Zn, Hg, Rb, etc. (Prud'homme). D'après Prud'homme et Rabaut, la combinaison de la fuchsine avec 2 NH^3, est pareille à celle donnée par certains sels, tel que le Cl^2Zn, avec ce même composé.

En résumé, dit Prud'homme, les nouveaux faits que j'expose dans cette note (1) établissent le parallélisme complet entre la série de la rosaniline et leurs dérivés et la série correspondante des rosanilines sulfonées, et viennent à l'appui des formules de constitution proposées par A. Rosenstiehl pour ces sortes de corps.

Rosenstiehl a aussi démontré l'existence des éthers mixtes de la rosaniline, obtenus par l'action de la fuchsine et de l'hydrate de potassium en solution alcoolique sur les éthers chlorhydriques. (Voir *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1895, p. 431.)

Enfin, son dernier travail sur les amines des fuchsines et de leurs carbinols vient confirmer encore une fois, qu'il existe dans les sels de rosaniline $3NH^2$ qui exercent les mêmes fonctions d'amines primaires.

Il faut noter que ces expériences de Rosenstiehl viennent justifier celles que lui-même avait effectuées, quinze ans auparavant, dans un autre ordre de phénomènes, mais se rapportant toujours à la constitution des sels de rosaniline.

De même, les expériences ébullioscopiques de Haller et Muller (2) sont favorables à la formule de Rosenstiehl.

Formule de Weil. — Dans tout ce qui suit, jusqu'aux dernières découvertes de Schmidlin, nous suivrons Wahl (3) dans sa publication relative « aux idées actuelles sur la constitution des matières colorantes du triphénylméthane ».

Weil trouve pour le O des bases carbinoliques des propriétés spéciales, lesquelles l'amènent à supposer une fonction aldéhyde. Parmi ces propriétés, existe celle d'agir sur l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. Or, comme les propriétés basiques des rosanilines sont plus intenses que celles des leucanilines, il est nécessaire d'admettre que le remplacement de H par OH augmente la basicité du composé.

Par suite, Weil propose, pour la pararosaniline, la formule :

$$(H^2N.\ H^4C^6)^2 = C = C^6H^4 = NH^2OH.$$

S'il est certain que cette formule explique la décomposition des sels ammoniacaux par la rosaniline à froid, elle n'interprète pas le fait qu'une base carbinolique se délaie à froid dans un acide dilué sans coloration, laquelle seulement apparaît avec la caléfaction. Certes, d'après Wahl, en adoptant cette formule, la couleur devrait apparaître tout de suite par l'action de l'acide.

(1) LEFÈVRE, *Traité des matières colorantes*, t. II, p. 917.

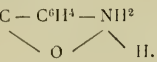
(1) *Bull. de la Société chimique de Paris*, 1895, vol. XIII, p. 118.

(2) *Comptes rendus*, vol. LXX, p. 410.

(3) *Les Récents Progrès de la Chimie* (Conférence faite au laboratoire de chimie organique à la Sorbonne).

$$= C = C^6H^4 = NH^2 . OH + HCl =$$
$$= C = C^6H^4 = NH^2Cl . + H^2O.$$

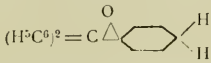
Ces faits amènent Weil à modifier sa formule et à supposer que la pararosaniline est une base dénommée par lui oxydica :



Mais Nieztki (1) et Wahl sont d'accord pour considérer que cette formule n'est pas nécessaire pour expliquer les faits précédents, parce que Gomberg d'un côté et de l'autre Baeyer et Villiger ont démontré que le triphénylcarbinol, traité dans un milieu éthéré et à froid, par HCl sec, se transforme en triphénylchlorométhane ; la réaction est complètement comparable à l'action du même acide sur l'hydrate de potassium.

En citant ces faits, Wahl oublie de citer les considérations faites par Rosenstiehl dans son mémoire présenté à la Société chimique de Paris (*loc. cit.*). Cet auteur, en 1879, avait déjà établi ladite basicité dans le but de confirmer sa supposition que le HCl agissait sur le (OH) basique de la rosaniline, pour donner le chlorhydrate correspondant, c'est-à-dire la fuchsine.

Plus tard, Weil modifiait sa formule et admettait pour le carbinol la constitution :



Wahl examine ensuite la base que, suivant la formule quinonique, doit produire un lien intermédiaire entre le sel coloré et la base carbinolique incolore.

Les bases colorées : études de Hantzsch et de Ostwald. — Georgievics a été le premier à supposer l'existence d'une base colorée et il l'a mise en évidence, en traitant un sel de rosaniline par une grande quantité d'hydrate de sodium ; sous cette action, il s'est formé un précipité rouge, constitué, d'après lui, par la *base colorée*.

Weil discute ces résultats et conclut que si le précipité obtenu par Georgievics était rouge, c'était par suite de l'entraînement mécanique de la fuchsine ; ces deux auteurs engagèrent une longue discussion, laquelle, d'après Wahl, fut stérile.

Quelque temps après, Homolka, en traitant une solution aqueuse du chlorhydrate de triamino-tritolylcarbinol ou fuchsine N^{22}, par une grande quantité d'alcali, arrive à obtenir un précipité rouge soluble dans l'éther et d'une couleur jaune orange. Wahl croit que cette base constitue le produit intermédiaire réclamé par la théorie quinonique, c'est-à-dire la base ammonium ou son anhydride.

D'après lui, on pourrait constater cette supposition par l'étude de la conductibilité électrique, *s'il était possible d'obtenir la solution aqueuse de ladite base*, car dans ce cas ainsi que la majeure partie des bases fortes elle devrait d'abord posséder une conductibilité dont la valeur serait en rapport des ions (OH) et deviendrait nulle lorsque s'effectuerait la transformation en carbinol non électrolytique.

Mais, dans l'impossibilité d'une expérience directe, Hantzsch et Oswald ont tenté de résoudre le problème en faisant l'étude du système constitué par un mélange équi-moléculaire d'hydrate de sodium et de chlorhydrate de rosaniline, c'est-à-dire du système :

$$\underset{\text{sel coloré}}{ACl} + NaOH = ClNa + \underset{\text{base ammonium.}}{A.OH.}$$

(Voir Wahl, p. 75, 76 et 77.)

Nous retiendrons seulement de ceci, que l'existence des bases colorées n'a pas été confirmée d'une façon satisfaisante.

En effet, aussi bien Nieztki que Wahl se basent sur une *communication* privée de Homolka, sans essayer de *mettre en évidence les véritables bases prévues par la théorie* quinonique et, après, *supposent*, avec Hantzsch, que la base imine soluble dans l'éther est la base hypothétique de Fischer modifiée par Nieztki, à laquelle on attribue, sans preuve expérimentale, la formule de constitution ci-dessus mentionnée. Cette observation que nous faisons est justifiée par ce que dit Wahl. (Voir Wahl, p. 77.)

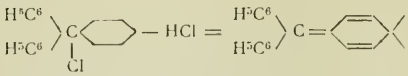
Mais ce même auteur ajoute que les travaux de Baeyer et Villiger, en ce qui concerne les fuchsines, et ceux de Bystrzicki et Herbst, en ce qui concerne les aurines, ont solutionné la question.

Halochromie et bases colorées : contributions de Baeyer et Villiger. — Gomberg avait obtenu, en 1900, le triphénylméthyl en enlevant le chlore du triphénylchlorométhane par un métal :

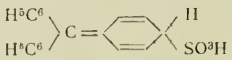
$$(C^6H^5)^3 = C . Cl + Me = Cl . Me + (C^6H^5)^3 \equiv C.$$

Ce composé possède la propriété de former des sels doubles colorés.

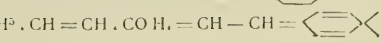
Ceux obtenus avec le chlorure d'aluminium et d'étain sont de couleur orange. En outre, traité par l'acide sulfurique, le triphénylchlorométhane dégage de l'acide chlorhydrique et se colore en jaune. En supposant que ces combinaisons colorées possèdent une structure quinoïde, d'après Wenzel et Kehrmann, la réaction pouvait être interprétée ainsi :



Les deux valences libres seraient saturées par l'acide sulfurique et l'on obtiendra le composé :



Le dibenzène acétone produit aussi, avec les acides, des sels oranges, rouges et noirs. En acceptant l'hypothèse de Kerhmann, l'isomérisation aurait lieu de la façon suivante :



(1) *Chimie des matières colorantes*, p. 149, 1901

Dans les mêmes conditions, la dianisolacétone produit des sels plus colorés encore, et pour expliquer le passage à la forme quinoïde, il faudrait supposer l'élimination d'une molécule d'alcool méthylique :

$$OCH^3.\,C^6H^5.\,CH = CH.\,CO.\,CH = CH.\,C^6H^4\,OCH^3 \rightarrow$$
$$OCH^3.\,C^6H^4.\,CH = CH.\,CO.\,CH = C = \langle\!\!\!\bigcirc\!\!\!\rangle \langle$$
$$+ CH\,OH$$

Mais l'expérience a démontré que l'alcool reste combiné avec la molécule, et que les sels sont décomposés par l'eau, avec régénération des composés primitifs. En outre, le trianisolchlorométhane produit des composés colorés dans des conditions identiques, et cependant l'élimination de l'alcool n'a pas pu être prouvée: ici la formule quinonique ne nous donne pas non plus une interprétation satisfaisante. De tout ceci, on a pu tirer comme conséquence que la propriété de produire des composés colorés, ou *halochromie*, est inhérente à la molécule. Cette halochromie augmente conjointement avec la basicité de la molécule ; ainsi le *trianisolcarbinol*, qui est beaucoup plus basique que le triphénylcarbinol, est à la fois plus *halochrome*.

Relativement aux dérivés aminés de ces composés halochromes, voir Wahl, page 81.

Ainsi que nous le verrons au paragraphe suivant, Schmidlin arrive aux mêmes conclusions. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, p. 198, 1906.)

Comme nous le voyons, Baeyer, Villiger et Kerhmann ont contribué, avec quelques expériences importantes, à donner une plus grande valeur à l'interprétation formulée par Rosenstiehl, ce qui attire l'attention de Wahl et de Schmidlin, lesquels ont l'air de craindre la *renaissance* de cette théorie. De plus, l'analogie assez grande qui existe entre la rosaniline et le triphénylcarbinol, relativement à leurs dérivés colorés, amène Baeyer à supposer les deux formules en discussion comme équivalentes.

Nous allons voir maintenant la façon dont Baeyer et Villiger démontrent l'existence des vraies bases imines prévues par la formule quinonique. Une des bases qui a pu être préparée par ces auteurs, à l'état de pureté parfaite, est la para-phénylamino-triphénylcarbinol.

A cet effet, ils traitent le mono-anisol-diphényl-chlorométhane par l'aniline, et ils obtiennent le composé :

$$\begin{array}{l} H^3CO.\,H^4C^6 \searrow \\ \qquad\quad H^5C^6 - C.\,NH.\,C^6H^5 \\ \qquad\quad H^5C^6 \nearrow \end{array}$$

c'est-à-dire l'anilide correspondant.

Cet anilide, traité par l'acide benzoïque, perd une molécule d'alcool méthylique et subit, d'après ces auteurs, une *transformation moléculaire*, qui donne naissance au corps suivant :

$$\begin{array}{l} H^5C^6 \\ H^5C^6 \end{array} > C = C^6H^4 = N.\,C^6H^5$$

c'est-à-dire à une *fuchsone phénylimine*. Ce dernier composé cristallise en prismes rouges et se combine avec l'eau, en présence des acides dilués, en donnant le carbinol incolore, lequel, avec les acides concentrés, régénère les sels colorés. « Ce sont sans doute, dit Wahl (1), les vraies bases colorées, dont l'existence a été démontrée par l'expérience de Hantzsch et Homolka. »

Cette affirmation de Wahl ne s'accorde pas avec celle faite par lui-même ailleurs, suivant laquelle la question de l'existence des bases colorées ne s'éclaircira que quand on aura trouvé le moyen d'isoler et d'analyser les véritables bases anhydres. Ici il faut remarquer aussi que la fuchsone phénylimine ne constitue aucune des bases supposées par Hantzsch et Homolka : le seul examen des formules correspondantes met en évidence la différence considérable qui existe entre les deux ordres de substances.

(*A suivre.*)

LES ÉTOFFES ARTIFICIELLES

Par M. A. Chaplet.

Pour si perfectionnés que puissent paraître les procédés modernes de production des étoffes, ils ne diffèrent guère en principe de ceux en usage dès la plus haute antiquité. Évidemment le Northrop du dernier modèle, où tout s'arrête automatiquement dès que se brise le moindre fil, est, quant aux détails mécaniques, infiniment différent du métier de l'artisan arabe. Mais dans l'une et l'autre machine on produit des tissus semblables, constitués de la même façon par un enchevêtrement analogue des fils entrecroisés de trame et de chaîne. Et non seulement le tissage constitue ainsi une opération compliquée, dont le rendement est forcément assez faible du fait de la nécessité de lancer la navette chaque fois que la pièce avance de l'épaisseur d'un fil; mais les procédés usités jusqu'à ce jour exigent une préparation spéciale des fibres, qui doivent être, avant tissage, amenées à l'état de fils. Ne serait-il donc pas possible de simplifier ce processus ? Et de même que l'on sait maintenant transformer directement la cellulose végétale en fils fins et brillants sans passer par l'intermédiaire incommode et coûteux du ver à soie, ne pourrait-on par quelque nouvelle méthode produire directement des étoffes sans filature préalable? Plusieurs très intéressantes tentatives furent déjà faites dans ce sens. Et quoique aucun résultat industriel n'ait encore été obtenu jusqu'à ce jour, on ne peut nier que les

(1) *Loc. cit.*, p. 82.

essais tentés aient en principe toutes chances de réussite. D'ailleurs les insuccès des inventeurs ne sont trop souvent que la conséquence presque obligée de l'extrême nouveauté de leurs conceptions.

L'idée d'ailleurs n'est pas absolument nouvelle. En 1734, l'illustre naturaliste et physicien de Réaumur écrivait dans ses *Mémoyres pour servir à l'histoire des insectes*, après avoir décrit l'appareil sericigène de la chenille du bombyx et le mécanisme de la formation de la soie : « Une autre vue que la nature semble nous donner ici, c'est que la soye n'était qu'une gomme liquide qui se dessèche ne pourrions-nous pas nous mêmes faire de la soye avec nos gommes et nos résines ou avec leurs préparations ». On sait avec quels succès, la science moderne nous ayant mis en possession de masses plastiques convenables, l'idée de Réaumur fut réalisée, si singulière ait-elle pu paraître à ses contemporains. Or le savant faisait suivre sa première proposition d'une seconde plus hardie encore : « Une autre idée, disait-il, qui paroîtra peut-être singulière, et qui seroit peut-être praticable, ce seroit de faire avec nos vernis des étoffes *qui ne fussent nullement tissues*, qui ne fussent point composées de fils entrelacés les uns aux autres... Ce seroit une étofte d'une espèce bien particulière, elle seroit de la même matière que nos tissus soyeux et ne seroit point tissüe; elle auroit des qualités, qu'ils ne sçauroient avoir... » On le voit, les inventeurs modernes n'ont fait que réaliser le plan tracé par de Réaumur, qui fut bien avant Wells un véritable historien des temps à venir. Sans doute sa seconde proposition n'a encore donné lieu qu'à des essais; mais en principe on ne peut nier la probabilité de sa réussite. « Cette idée, disait déjà de Réaumur, qui pourroit d'abord paraître chimérique, ne semblera pas telle lorsqu'on viendra à l'approfondir. »

Maintenant surtout, après le succès de l'industrie des soies artificielles, que l'on dispose de solutions cellulosiques à propriétés parfaites de plasticité et de ténacité, il est évident que l'idée de Réaumur doit être en principe utilisable.

De fait, plusieurs inventeurs ont, au cours de ces dernières années, dirigé dans ce sens leurs investigations et ont pu réaliser plusieurs applications non encore, sans doute, du domaine de la pratique, mais qui ne sont pas moins intéressantes. Il importe d'autant plus de décrire leurs travaux, que les procédés ainsi imaginés sont très peu connus, et qu'aucun travail d'ensemble ne fut jusqu'à présent, du moins à notre connaissance, consacré à cette question.

On peut sérier en deux catégories les quelques procédés d'obtention directe des étoffes de solutions cellulosiques, proposés jusqu'ici : dans les uns, il y a production de fibres, ensuite mécaniquement entremêlées de façon convenable ; dans les autres la formation de fibres est provoquée sous la seule action d'agents chimiques, l'étoffe se constituant naturellement par feutrage spontané.

OBTENTION MÉCANIQUE DIRECTE D'ÉTOFFES CELLULOSIQUES

On fabrique industriellement, depuis longtemps déjà, des pellicules de cellulose par coagulation de couches minces de solutions cellulosiques; et l'on sait maintenant obtenir des produits beaucoup plus souples que les pellicules pour photographie par exemple : tels les papiers de viscose, dont on se sert dans les grands magasins de produits alimentaires, pour préserver de la poussière les denrées de l'étalage extérieur. Ce sont là des sortes d'étoffes de fabrication analogue à celles préconisées par de Réaumur; mais elles n'ont pas les qualités qu'il prévoyait. Force fut donc de recourir à la formation préalable de fils.

Les *Vereinigte Kuntseide Fabriken* firent breveter (B. F. 363782) la fabrication des étoffes et rubans obtenus en réunissant parallèlement et côte à côte des fils de soie artificielle comme dans les chaînes ourdies des tissages, puis en recouvrant le tout d'une couche de la solution cellulosique employée pour la fabrication des fils. La pâte plastique peut être additionnée de matières colorantes ou de poudres inertes dans le but de teindre ou de délustrer le simili-tissu obtenu. L'ensemble ainsi agglutiné passe ensuite dans des bains coagulants, dénitrants, de lavage employés dans la fabrication des soies artificielles.

On conçoit que l'étoffe ainsi préparée ressemble beaucoup aux simples pellicules ; si l'aspect diffère, les propriétés sont les mêmes; et la filature préalable des soies, leur réunion en rubans, constituent de coûteuses complications. Le procédé breveté par l'Anglais Millar, l'inventeur des soies « Vandura » à base de gélatine, qui eurent autrefois une vogue éphémère, produit et réunit de façon très différente les fils produits au moment de l'emploi, pour en former de véritables étoffes ayant l'aspect varié de tissus de tous genres. Nous en donnons la description d'après notre étude publiée dans *la Nature* (1).

Comme dans toutes les usines de soies artificielles, le collodion ou la solution cellulosique passe dans des filières capillaires sous l'influence d'une forte pression. Mais, au lieu de soumettre le fil formé à l'action des différents bains usuels, et de le recueillir sur une bobine, on le dépose sur une surface plane mue de façon à ce que la soie y prenne la forme de zig-zags réguliers (fig. 1) qui, en se recouvrant et en s'entremêlant, constituent un réseau (fig. 2). Si l'opération est faite rapidement dans une autre atmosphère suffisamment hygrométrique, les fils ainsi placés restent plastiques et adhèrent entre eux aux points de contact; le réseau assez serré constitue une sorte de véritable étoffe.

Dans le dispositif Millar, les filières, réunies en un ou plusieurs groupes mobiles sur une coulisse-guide horizontale, sont mues alternativement à vitesses réglables. Les fils formés sont reçus sur un tablier sans fin composé de toile cirée ou de toute autre matière flexible à surface polie non adhérente, assez long et mobile horizontalement

(1) 1908, II, p. 138.

sur des rouleaux tournant lentement (fig. 3). Des commandes mécaniques *ad hoc* permettent de ré-

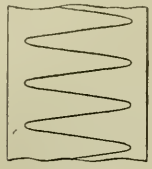


Fig. 1.

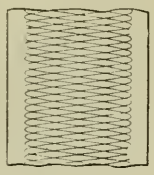


Fig. 2.

Formation des étoffes dans le procédé Millar.

gler à volonté vitesse et périodes des mouvements des filières et du tablier : on peut, en les faisant varier convenablement, obtenir un grand nombre de combinaisons (fig. 4 et 5). Finalement, on lamine le tissu détaché du support-récepteur, on l'insolubilise, le lave, le dénitre... comme les soies

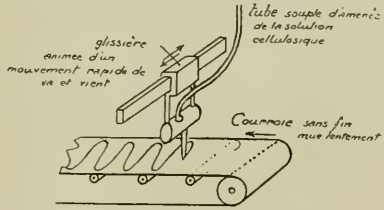


Fig. 3. — Schéma de l'appareil Millar.

artificielles. On peut recevoir les fils, à leur sortie des filières, sur un léger tissu étendu contre le tablier sans fin, ils adhèrent à l'étoffe en y formant des sortes de motifs brochés, qui peuvent à volonté être reliés entre eux ou rester séparés.

Quoique les similis-tissus Drouinat (B F.368393)

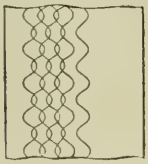


Fig. 4.

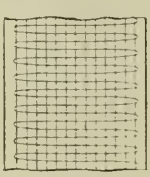


Fig. 5.

Différentes combinaisons de fils obtenus dans le système Millar.

soient analogues à ceux de Millar, ils sont obtenus par une méthode nouvelle tout à fait différente et certainement plus élégante. Il n'y a plus là formation transitoire de fils momentanément séparés, mais transformation immédiate de la pâte plastique en étoffe. L'originalité du procédé consiste, dit l'inventeur, en un système de filière « caractérisée par ce fait que la matière sort en nappe mince et continue, d'épaisseur uniforme ou non et qu'elle est immédiatement divisée par un obturateur mobile glissant sur cette filière » (fig. 6). On conçoit en effet qu'une fente très mince débite, quand rien ne l'obstrue, une feuille continue, analogue aux pellicules de celluloïd par exemple. Mais si on

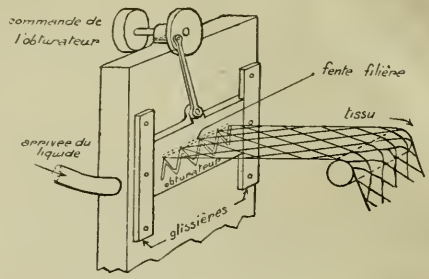


Fig. 6. — Schéma de l'appareil Drouinat.

l'obstrue par une plaque portant une fente mince en dents de scie (fig. 7, O) et animée d'un mouvement vertical de va-et-vient, la course étant égale à la hauteur des dents, on obtiendra une feuille *ajourée* (fig. 7, E). De même un autre obturateur à fente de forme différente (fig. 8, O), agissant de la même façon produira un réseau, une étoffe composée de fils s'entre-pénétrant à angles droits (fig. 8, E). En variant ainsi les obturateurs différemment ajourés, on obtiendra des combinaisons différentes de similis-tissus, analogues aux toiles, tulles, tresses, etc.

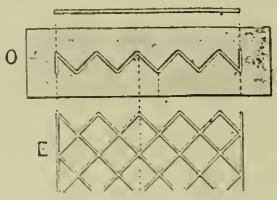


Fig. 7.

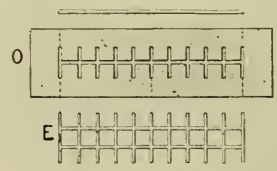


Fig. 8.

Principe de l'obtention des tissus par le procédé Drouinat.

Évidemment pour qui sait la difficulté éprouvée dans la filature des solutions cellulosiques (pression de plusieurs atmosphères à exercer sur la masse plastique, diamètre microscopique des filières où le moindre grain de poussière et la plus infime bulle d'air provoquent la rupture des fils), le procédé Drouinat ne paraît pas praticable :

l'étoffe sortant de la fente-filière serait certainement percée de nombreux trous, pleine d'irrégularités ; et le réseau ne pourrait jamais être obtenu que grossier, par suite de l'impossibilité de produire mécaniquement des fils assez fins suffisamment

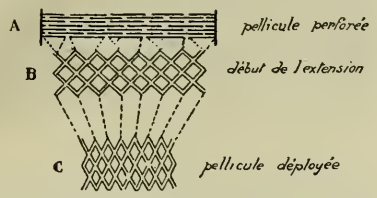


Fig. 9. — Transformation de la pellicule en étoffes.

serrés. Mais on ne peut nier que, théoriquement, le projet ne soit intéressant.

Au seul point de vue mécanique, on peut d'ailleurs très bien concevoir divers simplifications et perfectionnements. C'est ainsi qu'une pellicule mince de viscose et de collodion, obtenue facilement, à peu de frais et en grande quantité, par laminage de masses semi-plastiques, pourrait être, avant coagulation, transformée en simili-tissu par un laminage supplémentaire suivi d'un étirage. En employant en effet un cylindre cisailleur garni de fines lames disposées convenablement, on pourait découper la pellicule selon une infinité de petits traits parallèles (fig. 9, A). Sous l'influence de l'étirage exercé ensuite par l'entraînement de deux rouleaux à vitesse plus forte (fig. 10), la pellicule encore plastique diminuerait considérablement de largeur tandis que sa surface s'ajourerait de nombreux trous régulièrement disposés (fig. 9, B et C). En faisant varier la forme et la disposition des

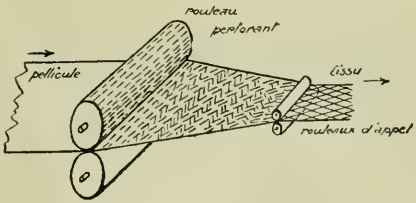


Fig. 10. — Schéma de la préparation de « pellicules déployées ».

découpures, en produisant au besoin certaines perforations, on conçoit qu'il soit facile d'obtenir quantités de combinaisons différentes imitant les tissus de toutes espèces. On pourrait baptiser ces étoffes du nom de « pellicules déployées » par analogie avec le métal déployé obtenu de façon analogue, et dont on connaît les multiples applications. Étant donné la finesse du cisaillage, il est évident que le procédé ne serait guère plus pratique que le précédent; c'en est en tout cas le perfectionnement, et peut-être les efforts successifs produiront-ils quelque jour une méthode réellement applicable.

Mais néanmoins tous les simili tissus obtenus ainsi mécaniquement auront de graves défauts inhérents à leur mode de formation. C'est que, dans les tissus naturels, la souplesse, la plasticité est due à ce que les fils élémentaires ne sont pas soudés entre eux, mais peuvent dans une certaine mesure glisser librement les uns sur les autres. De plus, la finesse des fibres, leur feutrage dans les tissus de laine par exemple, provoquent la formation d'une foule d'endroits évidés, réservoirs d'air isolant, auquel les tissus doivent leurs propriétés calorifuges. Or dans les étoffes à fils lisses soudés entre eux, on ne peut à priori obtenir cette plasticité et cette capacité d'isolation thermique.

PRODUCTION NATURELLE DE FIBRES FEUTRÉES PAR VOIE CHIMIQUE

De quelque façon qu'ils soient obtenus, les tissus sont tous en réalité des étoffes « artificielles ». On ne rencontre en effet aucun exemple de produit « naturel » formé de fibres aussi régulièrement entre-croisées. Tandis qu'au contraire il existe une infinité de feutrages existant naturellement : le cuir, par exemple, est formé de fibres élémentaires entre-croisées à l'extrême, si bien qu'elles forment entre elles un tout très solide, très résistant et impénétrable. Or on sait que depuis les travaux de Traube, de Leduc, un grand nombre des aspects les plus bizarres qu'offre usuellement la nature vivante, ont pu être imités de la façon la plus extraordinairement identique par la voie synthétique et la mise en œuvre des seuls moyens physico-chimiques du laboratoire. Ne serait-il donc pas possible d'obtenir, par un effet en quelque sorte analogue, une sorte de précipitation fibreuse et feutrée des solutions cellulosiques, par exemple? Pour si singulière que puisse paraître la question, elle n'est pas si dénuée de bon sens qu'on pourrait être, à première vue, tenté de le croire. La preuve est que cet étonnant problème vient d'être théoriquement résolu.

M. Ch. Bardy, lors de sa visite aux fabriques anglaises de soie viscose en 1900, rapporte que « MM. Cross et Stearn fabriquaient par un *mode nouveau* de filature, non des fils continus, mais des fibres de petite longueur analogues à celles du coton, et pouvant comme elles être soumises aux opérations de peignage, filature et retordage » (1). Plus récemment (1907) M. F. Beltzer, sans mentionner s'il s'agissait de fibres de viscose ou d'autre solution cellulosique, écrivait : « Il m'a été donné d'examiner des échantillons de textiles artificiels *produits en vrac* et régénérés absolument sous forme ligneuse, prêtes à être filées. L'aspect de ces textiles est semblable à celui des laines de belle qualité. » Les fibres sont obtenues par précipitation des solutions cellulosiques par l'eau salée (eau de mer). « Le prix de revient de ce textile ne dépasserait pas *cinquante centimes* le kilogramme et sa filature se ferait comme celle du

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement aux arts et à l'industrie*, 1900.

coton ou de laine naturelle. Si dans un avenir approché on parvient à le fabriquer industriellement, il serait donc meilleur marché que les cotons ordinaires et aurait l'aspect de la belle laine (1). »

Ces essais étaient déjà, comme on peut en juger, très intéressants ; mais ils ne constituaient pas moins une régression comparée aux procédés de préparation des soies artificielles : il fallait, comme avec les textiles en bourre, carder, filer et tisser les fibres obtenues. D'ailleurs leur application pratique ne s'est pas jusqu'à présent réalisée. Mais ils donnèrent lieu à des expériences très intéressantes dans lesquelles, sous l'influence de la précipitation de viscose réduite en couche mince, il y avait feutrage des fibres formées (2). Des solutions aqueuses de xanthate de cellulose furent abandonnées à l'air en couche mince; après plusieurs jours, l'anhydride carbonique de l'atmosphère, en neutralisant la soude caustique de la solution, provoqua la précipitation de la cellulose régénérée. Si l'on emploie la viscose préparée avec de la pâte de bois, on n'obtient qu'une précipitation amorphe, et il est impossible de distinguer aucune fibre dans la pellicule massée. Mais si l'on opère avec une viscose à base de fibres de coton, au fur et à mesure de l'exposition à l'air « on peut constater la formation de filaments qui envahissent de plus en plus le liquide et finalement on *obtient une sorte de tissu* formé de l'enchevêtrement des fibres cellulosiques précipitées. Ce tissu, très léger, lavé à l'acide et rincé, présente l'aspect d'une sorte de gaze ou d'une toile d'araignée très irrégulière. »

M. Beltzer semble expliquer le fait par une conservation de la structure des fibres dissoutes. Outre ce qu'aurait d'extraordinaire une telle théorie, seulement admissible en faisant table rase de toutes nos connaissances physiques sur les solutions, on peut remarquer qu'elle ne paraît guère justifiée. La composition chimique des celluloses mises en œuvre n'étant pas identique (on sait que le bois contient des ligno-celluloses complexes); on conçoit très bien que la présence d'impuretés puisse gêner la « cristallisation » fibreuse : le fait se produit dans l'industrie sucrière par exemple, pour de véritables cristaux ; dès que la mélasse est trop chargée d'impuretés, on peut évidemment la réduire en produit sec massé, mais il est impossible, malgré concentration et repos, d'y faire naître des cristaux de saccharose.

Comme les procédés mécaniques de formation des similis tissus, les méthodes de « cristallisation » fibreuse et feutrée de la cellulose sont évidemment loin encore de la phase des applications pratiques. N'en méconnaissons pas toutefois la valeur. Ni les projets brevetés de MM. Millar et Drouinat (qui évidemment sont encore à l'état de projets), ni les étoffes embryonnaires et microscopiques obtenues au laboratoire par M. Beltzer, n'ont actuellement la moindre valeur industrielle. Mais si l'on songe aux premières soies artificielles exposées en 1889, par M. H. de Chardonnet, après des années, de longues années infructueuses, et qui étaient chères, irrégulières, fragiles; si l'on compare à la soierie artificielle d'alors la puissance industrie d'à présent, dont le développement extraordinaire se poursuit chaque année davantage grâce au bon marché joint à la solidité sans cesse croissante des produits fabriqués ; on jugera que l'idée de Réaumur et les essais timides de ses disciples modernes ne sont peut-être pas si éloignés de la période de réalisation pratique.

A. Chaplet.

(1) *Moniteur scientifique*, 1908. L'industrie des soies artificielles.

(2) F. Beltzer, *Moniteur scientifique*, 1900. L'état de la fabrication des matières plastiques.

NOUVELLES COULEURS

Benzo bleu nouveau 2 B, 5 B, BX (*Farbenf. v. F. Bayer*).

(*Ech.*, *n*os 5, 6, 7.)

Les *bleus* 2 *B* et 5 *B* se teignent sur bain neutre de sel marin ou de sulfate de soude, le *bleu* 2 *B* fournit un bleu marine vif, le *bleu* 5 *B*, un bleu moyen. Le *bleu BX* se teint sur bain alcalin (0.5 à 2 p. 100 de soude calcinée) de sel marin (5 à 20 p. 100) ou de sulfate de soude (10 à 40 p. 100), avec 1 à 4 p. 100 de colorant.

Les trois marques peuvent être utilisées pour la teinture des articles coton ne demandant pas une grande solidité au lavage ou à la lumière. En impression, ils donnent des enlevages blancs avec la rongealite, le sulfocyanure d'étain ou le sel d'étain.

Brun Pluton V extra (*Farbenfabriken v. F. Bayer & Ce*)

(*Ech.*, *n*° 8.)

Ce colorant benzidine rend bien et fonce beaucoup, ce qui lui donne de l'intérêt pour obtenir des tons bruns nourris pour mélange. Les nuances directes traitées par la paranitraniline ou la formaldéhyde sont solides au lavage et à la surcuite.

La solidité à la lumière est moyenne.

Noir bleu anthracène BE. — Bleu anthracène acides EB et ER (*L. Cassella*).

(*Ech.*, *n*os 9, 11, 12.)

L'intérêt du *noir bleu anthracène BE* est sa résistance remarquable à la lumière. Son unisson et sa solubilité permettent son emploi, seul ou en combinaison, sur mordant de chrome, ou pour la teinture avec chromatage.

Les *bleus anthracènes acides EB et ER*, après

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

Tome XIV. — N° 157. CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 2 1er Janvier 1910.

N° 13. — **Violet diamine FFB**, 0,5 et 1,5 0/0 [*C.*].

N° 14. — **Violet diamine FFR**, 0,5 et 1,5 0/0 [*C.*].

N° 15. — **Olive au soufre B extra**, 3 0/0 et 12 0/0 [*A.*].

N° 16. — **Bleu diaminogène 6 RN**, 2 0/0 [*C.*].

N° 17. — **Olive thiogène GG**, 10 0/0 [*M.*].

N° 18. — **Brun dianile solide 3 R**, 4 0/0 [*M.*].

N° 19. — **Olive thiogène GGN**, 10 0/0 [*M.*].

N° 20. — **Bleu marine Victoria LH**, 5 0/0 [*B.*].

N° 21. — **Olive dianile solide 2 B**, 4 0/0 [*M.*]

N° 22. — **Vert sulfone à l'acide B**, 3,5 0/0 [*B.*].

N° 23. — **Brun dianile solide 2 G**, 4 0/0 [*M.*].

N° 24. — **Noir dianile solide G**, 4 0/0 [*M.*]

N° 25. — **Jaune solide au chrome 2 R extra**, 3 0/0 [*A.*].

N° 26. — **Noir thiogène B 3 R liquide** 20 0/0 [*M.*].

bichromatage, donnent des nuances solides et vives, correspondant aux anciennes marques de *bleu anthracène au chrome*. Pour les pièces de laine, on peut teindre sur engallage. La teinture, par l'acide nitrique concentré, se colore en jaune, comme cela se passe pour l'indigo.

La teinture en un seul bain s'effectuera avec 10 p. 100 sulfate de soude ; 2 à 3 p. 100 d'acide acétique ; on entre à 45-50° C., chauffe 20 minutes au bouillon, ajoute alors 1 à 3 p. 100 d'acide sulfurique, refroidit le bain, ajoute moitié du colorant en bichromate et fait bouillir 30 à 40 minutes.

Sur mordant de chrome, on commencera à 40° C., puis 1 heure et demie à 2 heures au bouillon, avec addition de 4 à 6 p. 100 d'acide acétique en commençant avec 1 à 2 p. 100 d'acide.

Si l'on opère dans des récipients en cuivre, il faut ajouter, au bain de teinture, 0,5 p. 100 de sulfocyanure et laisser en repos 15 à 20 minutes; on ajoute ensuite le colorant (1 à 4 p. 100), le sulfate de soude et l'acide.

Brun chromate anthracène ER, WS et WG. — Gris chromate anthracène G (*Cassella et Manufacture Lyonnaise*).
(*Ech.*, *n°* 10.)

Le *brun chromate anthracène ER* a les mêmes proportions que le *brun EB*, il s'en distingue seulement par sa nuance plus rougeâtre. Il peut s'appliquer sur mordant de chrome, ou être chromaté après teinture, on teint par le procédé dit chromaté.

Ce dernier consiste, comme on le sait, à ajouter au bain de teinture le bichromate, et teindre à 70-75° C., puis au bouillon, pendant environ deux heures. Pour les nuances foncées, il est bon d'ajouter, au bain, au milieu de la teinture, 1 à 3 p. 100 d'acide acétique, pour mieux l'épuiser.

Les *bruns WS* et *WG* se teignent de la même façon ; il est bon toutefois de les délayer avec leur poids d'ammoniaque, pour faciliter leur dissolution.

Les propriétés des trois marques sont les mêmes, à peu de chose près ; le *brun ER* est encore plus solide à la lumière que les *bruns WS* et *WG* ; par contre, ceux-ci sont remarquablement solides aux alcalis et au décatissage.

Les fils de coton sont légèrement colorés, et la soie encore plus. Aussi on évitera d'employer ces bruns pour nuances foncées avec effets de fil.

Par contre, le *gris G* réserve très bien le coton, un peu moins la soie, ce qui permet son emploi pour les tissus avec réserves.

Les colorants ci-dessus peuvent être mélangés entre eux. Ils conviennent aussi pour la teinture solide en nuance mode.

Violets solides diamine FFB et FFR (*L. Cassella*).
(*Ech.*, *n*os 13, 14.)

Leur nuance est vive et solide à la lumière. Leur unisson et leur solubilité permettent de les employer dans les appareils à circulation. Ils conviennent parfaitement pour la teinture des fils de coton mercerisé, des soies artificielles, de la mi-laine et de la mi-soie. Avec ces articles, le coton est teint beaucoup plus foncé. La solidité à la lumière est augmentée par un traitement au sulfate de cuivre, les teintes claires sont solides au lavage, l'acide acétique à 50 p. 100 n'altère pas les nuances, elles peuvent aussi supporter un passage rapide au bain de chlore faible.

Procédé de teinture habituel aux couleurs diamine, avec 0,5 à 1 p. 100 de colorant.

Olive au soufre (*Act. Gesell. für Anilin-Fabrikation*).
(*Ech.*, *n°* 15.)

Bleu diaminogène 6 RN (*L. Cassella*).
(*Ech.*, *n°* 16.)

Il se distingue des autres *bleus diaminogène* par sa nuance plus rougeâtre et plus violacée. Il convient à la teinture du coton en bourre, en flottes et en pièces. Comme il se laisse ronger facilement par l'hyraldite, il offre un intérêt spécial pour l'impression.

La solidité au lavage est bonne, même en nuances foncées; il en est de même pour les acides, la laine blanche n'est que faiblement colorée.

La teinture s'effectue sur bain de sulfate (10 à 20 p. 100) et de sulfate de soude calciné (0,5 p. 100). Après rinçage, on diazote et développe avec le β-naphtol.

Olive thiogène GG et GGN. — Khaki thiogène N conc. (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Ech.*, *n*os 17 *et* 19.)

Ces couleurs sont plus vives que les marques *B* et *G* (voir *R. G. M. C.*, t. **12**, p. 204). On pourra souvent les employer seules, ce qui sera préférable pour l'unisson ; on nuancera, s'il y a lieu, au sortir du bain, avec un colorant substantif ou basique. La solidité aux divers agents est bonne, sauf pour le chlore. Leur emploi est indiqué pour la teinture des textiles végétaux sous tous les états, et aussi pour les genres réserve. Mode de teinture habituel.

Le *khaki thiogène N conc.* est très soluble et se prête particulièrement bien à la teinture sur appareils à circulation, et des pièces sur foulard, d'où son emploi dans le genre réserve. Les nuances directes sont suffisamment solides ; un traitement au chrome et au cuivre améliore un peu la solidité aux divers agents et sensiblement celle à la lumière. Ce traitement modifie très peu la nuance et ne la ternit pas. Le *khaki thiogène N* peut être nuancé avec les couleurs thiogène : orangé, brun, olive, noir.

Bleu marine victoria LH (*Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Cie*).
(*Ech.*, *n°* 20.)

La solidité de ce bleu à la lumière est supérieure à celle de la marque *DK* (voir *R. G. M. C.*, t. **10**, p. 71), mais la solidité au décatissage est un peu inférieure. Le coton n'est pas teint.

La teinture de la laine s'effectue dans un bain de sulfate de soude (10 p. 100) et d'acide sulfurique (3 à 5 p. 100).

En impression directe sur laine acide, on a des nuances bleu marine verdâtre : les teintures se laissent ronger à la rongealite, mais, à la longue, l'action de l'air verdit légèrement les blancs.

Brun dianile solide 3 *R*.— Brun dianile solide 2 *G*. — Noir dianile solide *G*. — Olive dianile solide 2 *B* (*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Ech.*, *n*os 18, 21, 23 et 24.)
(Voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 364.)

Brun sulfone a l'acide 2 R et 4 R. — Noir sulfone a l'acide 2 B. — Vert sulfone a l'acide B (*Farbenfabriken v. Bayer & Cie*).
(*Éch.*, *n*° 22.)

L'avantage des *bruns* 2 *R* et 4 *R* sur l'ancienne marque *R* est une bonne solidité au lavage et au foulon, même en teignant simplement à l'acide. Le coton reste blanc. La soie, dans les tissus laine et soie, se colore moins que la laine. On teint avec sulfate de soude (10 à 15 p. 100) et acide acétique (3 à 5 p. 100) en entrant à 60° C., montant au bouillon et ajoutant 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique; il faut en tout une heure et demie d'ébullition. Le cuivre est sans action sur ces bruns, mais ils sont sensibles au fer.

Le *noir* 2 *B* se teint de la même façon, la solidité au lavage, au soufrage, est très bonne. Le coton n'est pas teint.

Le *vert sulfone à l'acide B* se teint en un seul bain (sulfate de soude et acide acétique) avec chromatage ultérieur, ou en deux bains, ou enfin en présence de bichromate. Mêmes qualités que les colorants ci-dessus ; la solidité à la lumière est supérieure à celle du *vert diamant SS*.

Jaune solide au chrome 2 R extra (*Act. Gesell. für Anilin-Fabrik.*).
(*Ech.*, *n*° 25.)

Cette couleur teint la laine sur bain acide ; on chromate après teinture ; les nuances, solides à la lumière, au lavage et au foulon, sont plus rouges que celles du *jaune solide au chrome R*.

On peut aussi teindre en un seul bain, renfermant l'acide et le bichromate (procédé des colorants métachrome) ; ou encore sur laine mordancée au chrome.

Le fer ternit légèrement la nuance, les autres métaux moins.

Le *jaune solide au chrome* 2 *R extra* se nuance avec les colorants métachrome, il est recommandé pour la teinture, en nuances solides, de la laine en bourre, en peigné, en fils ou en tissus.

Noir thiogène B 3 R liquide.
(*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning.*)
(*Ech.*, *n*° 26.)

La nuance de ce noir est un peu plus rougeâtre que celle du *noir B* 2 *R*, les propriétés étant les mêmes. Il a l'avantage de pouvoir être employé en bain courant, sans addition de sulfure de sodium et de n'exiger, pour le bain initial, que le quart du poids du colorant ; il peut être mélangé aux autres marques liquides de *noir thiogène*. Il est aussi recommandé pour nuancer les tons mode; car il peut être ajouté tel quel aux bains de teinture.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

Pour faciliter les recherches, nous avons divisé cette Revue en 11 parties, savoir :

I. Analyse	
II. Produits chimiques	§ A. Minéraux.
—	§ B. Organiques.
III. Matières colorantes	§ A. Minérales.
—	§ B. Organiques artificielles.
—	§ C. Naturelles.
IV. Fibres textiles	§ A. Naturelles.
—	§ B. Artificielles.
V. Blanchiment	
VI. Mordançage	
VII. Teinture	§ A. Procédés et formules.
—	§ B. Machines et appareils.
VIII. Impression	§ A. Procédés et formules.
—	§ B. Machines et appareils.
IX. Apprêts	§ A. Procédés et formules.
—	§ B. Machines et appareils.
X. Divers	
XI. Renseignements économiques et commerciaux.	

I. ANALYSE

1. **TISSUS ÉGYPTIENS (Analyse de quelques anciens)**, par M. **JULIUS HUBNER** (*J. Soc. of Dyers and Colour.*, t. **25**, p. 223, 1909).

L'examen microscopique des tissus enveloppant deux momies égyptiennes (n° I Nekht Ankh et n° II Khnumu Nekht) montre qu'ils sont formés exclusivement de lin. Les tissus de la momie I sont de quatre sortes différentes :

A) Ne sont pas teints ; donnent à l'analyse : 9,1 p. 100 d'humidité et 19,8 p. 100 de cendres.

B) Possèdent une teinte jaune clair et donnent à l'analyse : 5,4 p. 100 d'humidité et 2,6 p. 100 de cendres ; la matière colorante peut s'extraire par l'eau bouillante ; après l'extraction, le tissu offre alors l'aspect du vieux lin non blanchi.

C) Possèdent une teinte jaune brun, plus foncé que (B), avec des bandes brun foncé ; donnent à l'analyse 5'2 p. 100 d'humidité et 3,7 p. 100 de cendres.

D) Couleur analogue aux teintes les moins foncées de (C), donnent à l'analyse 5,2 p. 100 d'humidité et 3,5 p. 100 de cendres. L'eau bouillante extrait la même matière colorante jaune de (C) et (D).

Les tissus de la momie II sont de trois sortes différentes :

1° Couleur jaune brun, pratiquement identique à celle de (C) et (D) ; donnent à l'analyse 4,6 p. 100 d'humidité et 2 p. 100 de cendres.

2° Teinte jaune clair, semblable à (B), donnent 5 p. 100 d'humidité et 1,7 p. 100 de cendres.

3° Teinte jaune plus solide et plus riche que celle des autres tissus ; donnent 4,8 p. 100 d'humidité et 5,5 p. 100 de cendres.

Les cendres renferment :

A) Forte proportion d'alumine, de chaux, de magnésie, de fer, de sodium, de sulfates et de chlorures.

B) Petite quantité d'alumine, de chaux, de magnésie, de fer, de sulfates et de chlorures.

C) et D) renferment : alumine, chaux, fer et chlorures, seulement des traces de magnésie et de sulfates.

1° et 2° renferment : alumine, chaux, fer, magnésie et sulfates.

3° Renferme principalement de grandes quantités de fer et de chaux, et des traces de magnésie, de chlorures et de sulfates.

La forte proportion de cendres fournies par le tissu (A) qui n'était pas teint, semble indiquer que ce tissu a été chargé ou apprêté ; les opérations de l'apprêt et de la charge ayant été pratiquées en Égypte à une époque fort ancienne. Les proportions de cendres des tissus (B), (C), (D), (1) et (2) montrent que ces tissus n'ont pas été imprégnés ni chargés après la teinture.

Le colorant jaune que l'eau bouillante extrait de ces tissus ne peut être extrait par l'alcool absolu. Son extraction facile montre qu'il imprègne simplement les tissus qui n'ont pas été mordancés. Son examen et les essais de teinture effectués montrent l'identité de ce colorant avec le jaune du safran (*Carthamus tinctoria*), qui, on le sait, renferme une matière colorante jaune soluble dans l'eau, et une matière colorante rouge insoluble dans l'eau.

L'auteur indique, en outre, que, parmi les tissus enveloppant les momies des dernières périodes, on trouve non seulement des tissus teints en jaune, mais aussi des tissus teints en bleu et en rouge.

P. Carré.

I. **LAINE (Dosage de la) en présence du coton**, par MM. **B. RUSZKOROSKI** et **E. SCHMIDT** (*Chem. Zeit.*, t. **33**, p. 949, 1909).

Les méthodes de dosage de la laine en présence du coton reposent sur la propriété que possède la lessive de soude de dissoudre la laine. La meilleure de ces méthodes paraît être la suivante :

La substance à analyser est traitée par un solvant volatil pour éliminer les matières grasses, puis par l'acide chlorhydrique à 2 p. 100 pour enlever les matières adhérentes. Ensuite on lave et on sèche à 110°. On pèse et on porte à l'ébullition avec une lessive de soude caustique à 2 p. 100 ; le coton résiduel est lavé, essoré, légèrement acidulé et lavé de nouveau jusqu'à élimination totale de l'acide, puis séché à 110° et pesé. La proportion de laine dans le mélange se calcule ensuite en tenant compte de ce que le coton perd 3,5 p. 100 de son poids par ébullition avec la soude caustique et de ce que, pendant les lavages, la laine perd 1 p. 100 de son poids.

Les auteurs font remarquer les inconvénients de cette méthode et trouvent qu'il est beaucoup plus simple de doser l'azote du mélange par la méthode de Kjeldahl pour connaître la teneur en laine. Le dosage de l'azote dans les différentes sortes de laines lavées et teintes dans différentes couleurs, donne des chiffres compris entre 13,81 et 14,14 p. 100, soit en moyenne 14,02 p. 100 d'azote. Des analyses comparatives effectuées sur divers mélanges de laine et de coton, par le dosage d'azote et par la méthode ci-dessus, ont donné des résultats un peu plus élevés que la méthode à la soude caustique.

P. Carré.

I. **LAINE CHLORÉE (Distinction et propriétés de la)**, par M. **H. E. PEARSON.**

Quand une goutte d'eau tombe sur la laine chlorée, celle-ci s'étend rapidement et prend une forme régulière, tandis que dans le cas de la laine ordinaire elle est absorbée beaucoup moins rapidement, et la partie humide ne présente aucune régularité. La laine chlorée, mouillée et broyée en appuyant chacune de ses faces entre le pouce et l'index, offre un toucher particulier facile à reconnaître avec l'habitude. Une même teinture faite sur la laine chlorée ou sur la laine ordinaire ne présente pas de différence appréciable. Lorsqu'on frotte la laine chlorée sèche avec la laine ordinaire sèche, il y a production d'une certaine quantité d'électricité, accusée par la divergence des feuilles d'or de l'électroscope ; deux morceaux de laine ordinaire frottés de même façon ne produisent pas d'électricité.

P. Carré.

I. **INDIGOTINE (Sur les dérivés bromés de l')**, par MM. **A. BINZ** et **TH. MARX** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 1757, 1909).

La séparation des produits de décomposition d'un mélange d'indigo et de ses dérivés bromés est toujours incomplète et ne permet pas de fixer la nature des composants.

La présence de l'indigo peut se reconnaître à la formation d'un monosulfate, car les dérivés monobromé et dibromé ne possèdent pas de propriétés basiques. Cependant, cette réaction ne donne pas une certitude absolue, car les indigotines bromées retiennent mécaniquement des quantités variables d'acide sulfurique. L'analyse doit se faire ainsi :

Une extraction au chloroforme enlève le tribromindigo. Le résidu est agité avec un mélange froid de 80 volumes d'acide acétique et de 20 volumes d'acide sulfurique concentré, qui dissout l'indigo et son dérivé monobromé, tandis que le dérivé dibromé reste insoluble. Les proportions du mélange d'indigo et de monobromindigo sont fixées par un dosage de brome.

P. Carré.

II. PRODUITS CHIMIQUES

A. *Minéraux.*

II. **ACIDE PERSULFURIQUE (Acide de Caro) (Sur l')**, par M. **H. AHRLE** (*Zeit. f. Angew. Chem.*, t. **22**, p. 1713, 1909).

Étude de quelques propriétés de l'acide monopersulfurique, que l'auteur prépare en faisant réagir l'anhydride sulfurique, SO^3, sur l'eau oxygénée anhydre (voir, au mémoire original, la description de l'appareil employé). Il résulte des analyses effectuées que l'acide monopersulfurique répond bien à la formule SO^5H^2. De plus, les titrages alcalimétriques, en présence de la

phénolphtaléine comme indicateur coloré, montrent que cet acide est un acide monobasique.

P. Carré.

B. *Organiques.*

II. **ROUGE PARA (Solution diazoïque)**, par MM. **Th. BUCHERER** et **WOLFF** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 881, 1909).

La solution du chlorure de nitrodiazobenzène

$$C^6H^4 < \begin{matrix} N = NCl \\ NO^2 \end{matrix}$$

préparée par l'intermédiaire de l'isodiazotate de Na (pâte de nitrosamine), colore encore le réactif iodoamidonné, ce qui indique la présence d'acide azoteux libre, lequel provient sans doute de l'hydrolyse du sel diazoïque en nitraniline, acide chlorhydrique et acide azoteux. Les solutions des sels diazoïques, exemptes d'acide azoteux, peuvent s'obtenir en détruisant l'excès d'acide azoteux par l'eau oxygénée ou bien par le permanganate de potassium. Lors de la neutralisation des solutions de sels diazoïques avant copulation, il est important, pour ne pas diminuer le rendement et pour éviter la formation de produits secondaires, de ne pas ajouter un excès d'alcali ou d'acétate alcalin. Les auteurs ont étudié à ce point de vue les actions différentes de la soude, du carbonate de soude, de l'ammoniaque, du carbonate d'ammonium, des acétates de soude et d'ammonium et des solutions de savon. L'action de quantités croissantes d'acétate d'ammonium sur la solution d'acide azoteux montre que la vitesse de décomposition dépend seulement de la concentration de l'azotite d'ammonium formé et non de la quantité d'acétate d'ammonium. La solution du sel diazoïque doit toujours être employée immédiatement après la neutralisation.

P. Carré.

II. **CHLORURE DE PARANITRODIAZOBENZÈNE**, par M. **C. G. SCHWALBE** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 1425, 1909).

La proportion d'acide azoteux libre que renferme la solution du chlorure de nitrodiazobenzène, préparée au moyen de la pâte de nitrosamine (voyez ci-dessus), est en réalité insignifiante et ne gêne en aucune façon les copulations. La pâte de nitrosamine conserve donc toute sa valeur pratique. (Voyez aussi Th. Bücherer, *Berl. Ber.*, t. **42**, p. 1852, 1909.)

P. Carré.

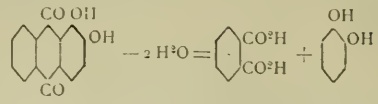
III. MATIÈRES COLORANTES

B. *Organiques.*

III. **MATIÈRES COLORANTES (Action de la lumière sur les)**, par M. **K. GEBHARD** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 1890, 1909.)

Étude de l'action de la lumière sur les matières colorantes du groupe de l'alizarine.

Le mode d'action de la lumière sur les cétones, suivant lequel ces composés fournissent un acide et un carbure (Ciamician et Silber, *Eders Jahrbuch*, p. 384, 1907), et les expériences de l'auteur conduisent ce dernier à admettre que la décoloration à la lumière des matières colorantes du groupe de l'alizarine est due à une hydrolyse ou à une autoxydation, ou à ces deux réactions simultanées avec formation d'acide phtalique et d'un polyphénol



avec formation intermédiaire probable de produits d'hydratation, du type :

$$> C < \begin{matrix} O - OH \\ H \end{matrix}$$

En l'absence de l'air, l'hydrolyse est accélérée par la présence d'une petite quantité de potasse, ou en général de substances qui augmentent la concentration des ions hydrogène.

La sensibilité à la lumière des oxyanthraquinones dépend des groupements substituants, de leur nombre et de leur nature, aussi ne peut-on établir de règle générale. Ainsi l'introduction, dans la molécule de l'alizarine, d'un troisième oxhydrile donne : en para, un colorant plus sensible à la lumière, la purpurine ; en méta, un colorant plus solide, le brun d'anthracène ; dans le deuxième noyau, des colorants moins stables encore que la purpurine, les alizarines S, D, G (1. 2. 6 et SX (1. 2. 7). L'introduction d'un plus grand nombre d'oxhydriles augmente encore la sensibilité à la lumière : mais on peut dire que les produits symétriques sont plus stables que les produits non symétriques. Le remplacement d'un oxhydrile OH par le groupement SH diminue la solidité à la lumière. Les groupements nitrés NO^2 augmentent la solidité à la lumière, tandis que les groupements aminés NH^2 la diminuent. On peut dire encore que la substitution en para est peu favorable à la solidité à la lumière des oxyanthraquinones, tandis que la substitution en méta augmente cette solidité.

P. Carré.

III. **MATIÈRES COLORANTES (Sensibilité à la lumière des)**, par M. **F. LIMMER** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 1715, 1909).

Hübl (*Wiener Mitteilungen Photogr.*, juin 1909) a montré que l'addition de la glycérine (3 cmc.) à la gélatine (10 grammes) augmente de beaucoup la sensibilité à la lumière des matières colorantes incorporées à la gélatine. C'est ainsi que le bleu de méthylène est déjà décoloré, après avoir été exposé une heure à la lumière solaire ; en présence d'un arséniate métallique, la décoloration se produit en quelques minutes. L'addition d'un sel de cuivre (1 à 2 grammes de sulfate de cuivre pour 10 grammes de gélatine) diminue ou annule l'action sensibilisatrice de la glycérine. Les sels de l'acide arsénieux se comportent comme les sels de l'acide arsénique. La propriété ci-dessus peut être appliquée à la fabrication des encres sympathiques; les caractères décolorés par exposition à la lumière reprennent leur teinte primitive à l'obscurité, et cela plus rapidement lorsqu'on a soin de les humecter avec de l'eau.

L'auteur pense que, dans la plupart des cas, la sensibilisation des matières colorantes est due à la propriété que possèdent certaines matières colorantes de former, avec des substances déterminées, des composés incolores plus ou moins stables, la formation de ces composés étant généralement accélérée par la lumière.

P. Carré.

III. **ACIDES LEUCOSULFONIQUES DES CHLORHYDRATES DE ROSANILINE ET DU VIOLET CRISTALLISÉ (Sur la décomposition des solutions aqueuses des)**, par M. **J. H. KASTLE** (*Am. Chem. Journ.*, t. **42**, p. 293, 1909).

Les solutions aqueuses des chlorhydrates de la rosaniline et du violet cristallisé sont décolorées par le gaz sulfureux, par suite de la formation d'*acides leucosulfoniques*, comme

$$SO^3H.C[C^6H^3(NH^2)(CH^3)](C^6H^4NH^2)(C^6H^4NH^2HCl)$$

Ces solutions, chauffées en tube scellé, reprennent leur coloration primitive, laquelle disparaît de nouveau par refroidissement; lorsqu'elles ont été chauffées à l'air libre, la coloration ne réapparaît pas par suite du départ du gaz sulfureux. La décoloration est due à la facile dissociation par la chaleur des acides leucosulfoniques en gaz sulfureux et sel coloré, suivant :

$$SO^3HC \begin{cases} C^6H^3(CH^3)(NH^2) \\ C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4NH^2HCl \end{cases} \rightleftarrows SO^2 + H^2O + C \begin{cases} C^6H^3(CH^3)(NH^2) \\ C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4 : NH^2Cl \end{cases}$$

P. Carré.

Cette interprétation de l'auteur ne paraît pas exacte; la décoloration et la recoloration par l'acide sulfureux a été étudiée à fond par Damianovitch. (Voir son mémoire dans cette Revue.)

(*N. de la R.*)

III. **INDIGO et ses succédanés**, par M. **F. FELSEN** (*Zeit. Farben Ind.*, t. **8**, pp. 215-219, 231-234, 247-252, 263-267, 1909).

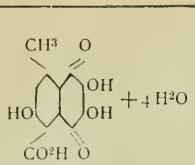
Les dérivés de l'indigo qui se trouvent sur le marché sont les suivants : *diméthylindigo* (ou indigo MLB/T de Hœchst et indigo BASF B de la Badische); *monobromindigo* (ou indigo MLB/R de Hœchst et indigo R BASF de la Badische); *dibromindigo* (ou indigo RBN et RB de la Badische, indigo MLB/2B de Hœchst et bleu ciba B de la Chem. Ind., Bâle); *tetrabromindigo* (ou bleu ciba 2 B de la Chem. Ind., Bâle, bromindigo FB de Bayer et indigo MLB/4B de Hœchst); *pentabromindigo* (?) (ou indigo MLB/6B de Hœchst).

Quelques-uns de ces colorants sont plus solides à la lumière et au chlore que l'indigo, mais leur pouvoir tinctorial est beaucoup plus faible. L'auteur compare à l'indigo les diverses matières colorantes bleues qui ont été proposées pour le remplacer, et montre qu'aucune d'entre elles ne peut le remplacer avantageusement, aussi bien au point de vue du prix que des propriétés chimiques. La teinture au moyen des colorants du groupe de l'indanthrène est beaucoup plus coûteux que la teinture en indigo. L'auteur discute en outre les divers modes de préparation et d'emploi de la cuve d'indigo. Il donne enfin un tableau numérique des prix de revient de la teinture au moyen des différentes marques d'indigo et au moyen des autres matières colorantes bleues. (Voir aussi Analyse, p. 21, et Bibliographie, p. 32.)

P. Carré.

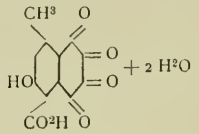
III. **ACIDE CARMINIQUE**, par M. **O. DIMROTH** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 1611, 1909).

L'oxydation de l'acide carminique par le permanganate de potassium, en solution sulfurique, exige 7 à 8 équivalents d'oxygène et fournit la *carminazarine*;



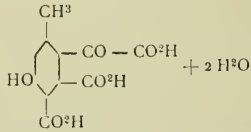
qui devient anhydre à 100° et se décompose vers 240-250°; elle est facilement soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insoluble dans le benzène, le chloroforme et la ligroïne. Son *sel de potassium* cristallise en aiguilles jaune d'or et donne une solution bleu rouge; son *sel d'ammonium* est violet. A côté de la carminazine, il se forme, dans cette oxydation, un *acide*, pour lequel l'analyse donne : C : O : H = 1 : 1 : 1,8.

La solution acétique de carminazarine, oxydée par l'acide azotique à 50 p. 100, fournit la *quinone* correspondante



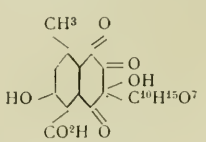
très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'acide acétique, l'éther, le benzène et le chloroforme. Elle régénère la carminazarine par action de la chaleur ou par ébullition de ses solutions aqueuse et acétique. Sa solution, additionnée de quantités croissantes de soude, passe au jeune brun, puis au vert et au bleu.

La solution alcaline de carminazarine, traitée à 70° par un courant d'oxygène, fournit l'*acide tolyl-oxy-5-glyoxyl-2-dicarbonique-3-4*



qui cristallise dans l'eau en aiguilles incolores fusibles en se décomposant vers 230°, solubles dans l'eau, l'éther et l'acide acétique, moins solubles dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau; donne une coloration brun rouge avec le chlorure ferrique. Cet acide décomposé par l'acide sulfurique concentré fournit l'*acide cochenillique*, fusible à 224-225°.

L'acide carminique, oxydé, en solution acétique à 4°, par le bioxyde de manganèse précipité, fournit la *carminoquinone*



qui, réduite par le gaz sulfureux, régénère l'acide carminique.

P. Carré.

III. **ACIDE CARMINIQUE (Sur les dérivés alcoylés de l')**, par MM. **C. LIEBERMANN** et **H. LIEBERMANN** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 1922, 1909).

Le nombre de groupements alcoylés fixés par l'acide

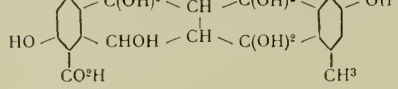
carminique diffère avec les agents d'alcoylation, et diminue quand le poids moléculaire du radical alcoolique augmente.

La méthylation par le sulfate de méthyle en liqueur alcaline fournit un *dérivé diméthylé* $C^{22}H^{20}(CH^3)^2O^{13}$, cristaux rouges presque insolubles dans l'eau, possédant encore des propriétés tinctoriales, mais plus faibles que celles de l'acide carminique. La méthylation par l'iodure de méthyle, en présence d'oxyde d'argent, fournit un mélange de *dérivé pentaméthylé*, $C^{22}H^{17}(CH^3)^5O^{13}$, poudre orangée soluble dans les alcalis, et de *dérivé hexaméthylé*, $C^{22}H^{16}(CH^3)^6O^{13}$, poudre jaune insoluble dans les alcalis ; ces deux dérivés ne possèdent plus de propriétés tinctoriales.

L'éthylation fournit un mélange de dérivés tétra- et penta-éthylés. La propylation ne donne plus qu'un dérivé tétrapropylé.

La déméthylation des dérivés précédents ne peut être réalisée par les alcalis. L'action des hydracides et en particulier de l'acide bromhydrique permet de transformer les dérivés penta- et hexa-méthylés en *dérivé tétraméthylé*, $C^{22}H^{18}(CH^3)^4O^{13}$, poudre rouge. Si l'on cherche à pousser plus loin la déméthylation, on obtient de l'*acide anhydrocarminique*, qui se forme également par action directe de l'acide bromhydrique sur l'acide carminique. La méthylation de cet acide anhydrocarminique par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent donne un *dérivé tétraméthylé*, $C^{22}H^{12}(CH^3)^4O^{10}$, poudre amorphe brun rouge.

Ces réactions s'accordent assez bien avec la formule de constitution proposée pour l'acide carminique



C. *Naturelles.*

III. **BIXINE (Constitution de la)**, par M. **J. F. B. VAN HASSELT** (*Chem. Weekblad*, t. **6**, p. 480, 1909).

La *bixine*, matière colorante rouge du *Bixa orellana*, répond à la composition $C^{29}H^{39}O^5$; elle renferme un oxhydrile et un groupe méthoxy. Elle fond à 189° ; chauffée à 200°, dans un courant d'hydrogène, elle dégage une molécule de m.-xylène et laisse un résidu incolore. L'action de la potasse diluée sur la bixine fournit tout d'abord du *bixinate de potassium*, $C^{25}H^{31}O^3OK(OCH^3)$, puis du *norbixinate dipotassique*, $C^{23}H^{30}O^3(OK)^2$. Ce dernier, traité par les acides dilués, donne la *norbixine*, $C^{23}H^{30}O^3(OH)^2$, substance cristalline d'un rouge brillant, qui se décompose à 240° et peut être transformée en bixine par méthylation partielle. La réduction de la bixine par la poudre de zinc et l'acide acétique glacial fournit de la *dihydrobixine*. La bixine fixe 10 atomes de brome pour former un composé blanc, amorphe, instable. L'auteur n'a pu réussir à confirmer les résultats de Zwick (*Arch. Pharm.*, t. **238**, p. 58), suivant lesquels la décomposition de la bixine par la vapeur donnerait de l'acide palmitique.

P. Carré.

IV. FIBRES TEXTILES

A. *Naturelles.*

IV. **SOIE (Étude sur la formation de la)**, par MM. **E. ABDERHALDEN** et **H. R. DEAN** (*Z. physiol. Chem.*, t. LIX, p. 170, 1909).

Les auteurs recherchent, d'une manière générale, si les acides mono-aminés, qui constituent le groupe fondamental ultime des substances protéiques présentes dans les organismes animaux, ou fournies à ces organismes, peuvent être changés en nature ou en quantité et s'ils résultent de l'hydrolyse des protéines lors du processus vital. La question a été étudiée en déterminant les quantités d'amino-acides variés obtenus par les méthodes d'hydrolyse totale. Les auteurs ont pensé que le ver à soie était un sujet particulièrement approprié à cette étude, car la composition de la soie en acides aminés est parfaitement connue, et de plus le ver ne prend plus de nourriture lorsqu'il commence à filer. La fibre de soie est surtout caractérisée par ce fait qu'elle renferme des proportions considérables des groupements tyrosine, glycocolle et alanine. Les auteurs ont d'abord recherché si le ver renferme la même quantité de ces mono-acides avant de filer, ou bien si ces mono-acides sont élaborés à partir d'autres groupements pendant le filage par un processus spécial. Les vers à soie, prêts à filer, ont été séchés et hydrolysés ainsi qu'il a déjà été indiqué pour la fibre de soie (*J. Chem. Ind.*, p. 240, 1909). Les résultats obtenus montrent que les vers renferment une grande provision des amino-acides ci-dessus ; le glycocolle et l'alanine sont particulièrement abondants dans la protéine du ver à soie. Il n'en résulte pas nécessairement que le ver renferme la protéine de la soie déjà formée à l'état liquide mais plutôt que la protéine du ver à soie renferme les groupements ultimes nécessaires, lesquels se transforment en soie, par suite d'un nouvel arrangement dans les glandes à soie. Cette question sera approfondie par l'étude de la nature et de la quantité des amino-acides présents dans les feuilles de mûre consommées par le ver durant sa vie active.

P. Carré.

IV. **SOIE (Composition et structure chimiques des différentes espèces de) ; les amino-acides de la soie de Canton**, par MM. **E. ABDERHALDEN** et **L. BEHREND** (*Z. physiol. Chem.*, t. LIX, p. 236, 1909).

La soie de Canton est blanche et ressemble beaucoup à la soie italienne, mais elle possède un filament plus fin. Au dégommage, 480 grammes de soie brute fournissent 100 grammes de gomme de soie. La fibroïne renferme 5,1 p. 100 d'humidité (à 100° C.) et 0,32 p. 100 de cendre. L'hydrolyse par l'acide sulfurique ou par l'acide chlorhydrique ne laisse qu'un très faible résidu. La tyrosine a été déterminée, après hydrolyse par l'acide sulfurique à 25 p. 100 ; les autres amino-acides ont été déterminés après hydrolyse par l'acide chlorhydrique fumant. Les proportions d'amino-acides obtenus sont les suivantes : glycocolle, 37,5 ; alanine, 23,5 ; sérine, 1,5 ; leucine, 1,5 ; acide aspartique, 0,75 ; phénylalanine, 1,6 ; tyrosine, 9,8 ; proline, 1 ; acide glutamique, néant. Ces chiffres ont été calculés par rapport à la fibroïne sèche exempte de cendre. Ils présentent une concordance remarquable avec ceux obtenus par Fischer et Skita pour la fibroïne de la soie italienne.

P. Carré.

B. *Soies artificielles*

IV. **OXYCHLORIDE DE CUIVRE (Préparation au moyen d') en présence de l'ammoniaque**, par M. **R. PAWLIKOWSKI** (B. F. 403488). — D'après l'auteur, l'emploi d'une solution ammoniacale d'oxychloride de cuivre rend inutile la transformation préalable de la cellulose en hydrocellulose disodique ou le blanchissage énergique oxydant préliminaire, la durée de la dissolution est notablement diminuée, et la solution est claire et se file bien.

La teneur en cuivre des différents oxychlorides varie de 44 à 57 p. 100.

En général, il faut, pour dissoudre 100 grammes ouate de pansement commerciale, dégraissée et blanchie, 90 grammes d'oxychloride de cuivre et 850 à 900 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,93. Le liquide fluide, pour le filage, s'obtient par une addition convenable d'eau.

L'oxychloride de cuivre peut être mélangé avec un ou plusieurs sels de cuivre (oxychlorure, oxydule, oxyde, carbonate, hydroxyde, etc.).

IV. **FILS ARTIFICIELS (Solution stable pour la fabrication des)**, par M. **P. FRIEDRICH** (B. F. 404372). — Au lieu d'hydrates de carbone, que l'auteur a précédemment employés, il emploie des alcools polyatomiques, mannite ou dextrine.

On dissout 4.000 grammes de sulfate de cuivre dans 1.500 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute 2.410 centimètres cubes de lessive de soude à 38° B. et 1.000 centimètres cubes d'eau. On met alors 20 grammes de dextrine, qui est retenue par l'hydrate d'oxyde de cuivre naissant. On ajoute alors 200 grammes de fibres de coton découpées, puis un filtre-pression sépare la pâte fibreuse du liquide renfermant le sel de Glaubert. A la pâte qui renferme l'hydroxyde de cuivre et le coton, on ajoute 1.000 centimètres cubes d'ammoniaque, on obtient, en peu de temps, des solutions homogènes qui conviennent pour produire les fils les plus fins.

VI. MORDANÇAGE

VI. **MORDANÇAGE (Étude expérimentale sur le)**, par M. **E. RISTENPART** (*Färber Ztg.*, t. **20**, pp. 238 et 250, 1909).

Étude du mordançage à l'étain de la soie et d'autres fibres.

Des quantités déterminées de soie ont été plongées dans un bain titré de chlorure stannique, puis sorties du bain et essorées. Si on détermine la teneur en étain de la solution retenue par la soie et si on la compare à la teneur du bain employé, on constate que la solution qui imprègne la fibre est notablement plus riche en étain ; d'autre part si on fractionne les liqueurs provenant de l'essorage de la fibre, on trouve pour ces liqueurs et pour la fibre des teneurs en étain qui varient d'une façon continue, ce qui indique qu'il ne s'est pas produit de combinaison chimique avec la fibre. Si l'on étudie le rapport de Sn à Cl dans le bain et sur la fibre, on constate que la proportion de Cl diminue avec la dilution et est inférieure à celle exigée pour $SnCl^4$. La présence de sels étrangers dans le bain est, suivant leur proportion, indifférente, nuisible ou avantageuse. L'affinité pour le mordant stannique est variable avec la nature de la fibre ; elle est très grande pour la soie et l'organsin milanais, plus faible pour le coton et la soie artificielle, et très faible pour la laine. La fixation du mordant par la fibre peut être représentée par une relation de la forme

$$\frac{C}{C.^{y}} = \alpha$$

dans laquelle V et α sont des constantes, C est la concentration du bain et C. la concentration sur la fibre.

Lors du lavage de la fibre mordancée au chlorure stannique, il se produit une hydrolyse du chlorure retenu par la fibre, avec formation d'oxyde d'étain colloïdal qui est fixé par la fibre. Si l'on considère la proportion de l'étain qui reste sur la fibre après lavage, par rapport à celle que possédait la fibre avant le lavage, on trouve qu'elle est d'autant plus grande que le bain de mordançage est plus dilué ; c'est ainsi qu'elle est de 70,1 p. 100 avec un bain de chlorure stannique à 30° B. et de 95,6 p. 100 avec un bain à 10° B. Cette influence ne se fait plus autant sentir si l'on sèche la fibre avant de la laver, et, fait plus intéressant, la proportion d'étain qui reste fixée sur la fibre devient plus grande (92,8 p. 100 pour un bain à 30°B. et 10,1 p. 100 pour un bain à 10°B. Si l'on répète cette étude avec différentes fibres, on trouve des différences analogues à celles mentionnées plus haut.

En outre, l'auteur confirme les recherches de Heermann (*Färber Ztg.*, pp. 323 et 340, 1905) sur le traitement au phosphate de soude ; il trouve seulement un peu plus élevée (37,9 p. 100) la proportion de P^2O^5, qui reste combinée à SnO^2 (100 p. 100).

Lorsqu'on plonge dans un bain de chlorure stannique une fibre déjà mordancée, l'étain, qui avait été retenu par la fibre, est dissous dans le bain, et il se produit de nouveau un mordançage, de sorte que l'on ne constate qu'une augmentation très faible de l'étain.

P. CARRÉ.

VII. TEINTURE

A. *Procédés.*

VII. **TEINTURE ET IMPRESSION avec de nouveaux colorants de l'anthracène** (*F. Bayer*, B. F. 404190). — Il s'agit de dérivés acidulés d'amino-anthraquinones teignant sur cuve en nuances solides. Ces derniers sont obtenus en traitant les amino-anthraquinones ou leurs dérivés, par les chlorures d'acides organiques carboxylés en présence d'agents de condensation (chlorure de zinc, de phosphore, etc.).

Pour teindre, on prend 40 kilogrammes d'une pâte à 10 p. 100, de 1-5 diacétyl-diamino-anthraquinone, 40 litres d'eau à 30-40° C., 6 kilogrammes lessive de soude à 30° B. et 40 litres d'hydrosulfite à 7° B. ; on complète à 2.000 litres par de l'eau froide, et ajoute 80 kilogrammes sel marin.

On entre, à froid, dans la cuve ainsi préparée, 100 kilogrammes de coton, et teint, à froid, une heure. On exprime, expose à l'air, rince, acidule et savonne. On obtient ainsi une nuance jaune grand teint.

La soie se teint de même.

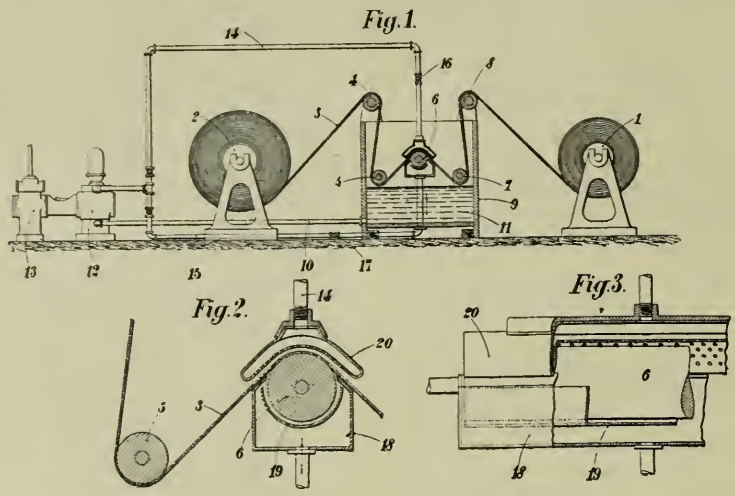
Les couleurs s'impriment avec du sel d'étain, sulfate de fer et acide tartrique, en épaississant avec de l'adragante. Après impression, le tissu est passé en soude caustique à 18° B., à 85° C., rince, acidule, rince et savonne à 60° C.

B. *Appareils.*

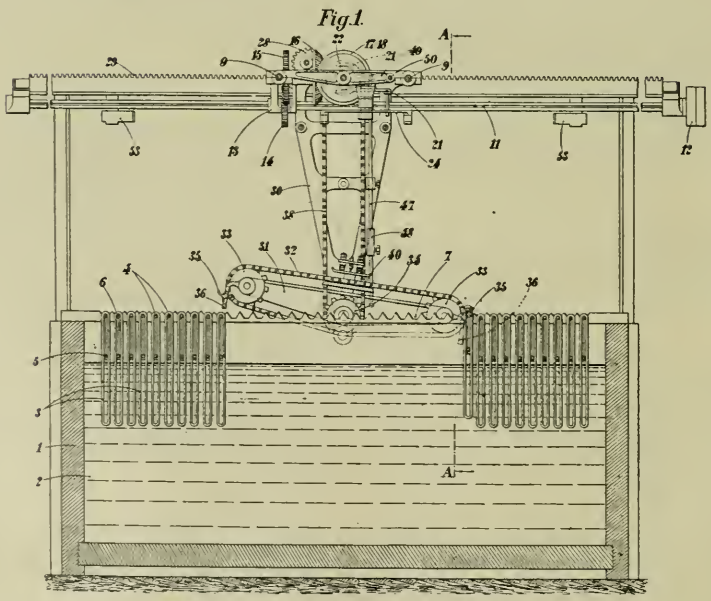
TEINTURE (Appareil pour la) des pièces d'étoffes, par M. **E. de JOURNO** (B. F. 403013). — L'appareil comporte deux cylindres tournants, 1 et 2,

qui reçoivent la pièce à teindre 3. L'un de ces cylindres est actionné mécaniquement, de telle façon que la pièce 3 s'enroule sur l'un de ces cylindres pendant qu'elle se déroule sur l'autre.

Entre les deux cylindres sont disposés des rouleaux fous, 4, 5, 6, 7 et 8, sur lesquels passe la pièce d'étoffe 3. Ces rouleaux sont montés sur une cuve 9 contenant la teinture 11. A la partie inférieure du récipient 9, est



Appareil Journo pour la teinture des pièces.



Appareil Journo pour la teinture des soies.

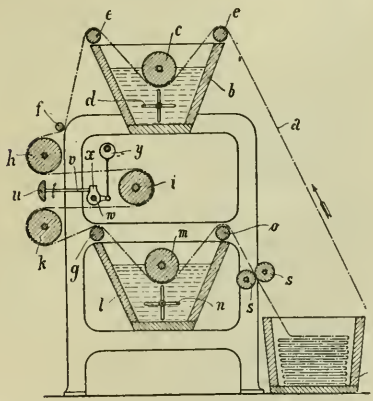
disposé un tuyau 10, qui communique avec la conduite d'aspiration d'une pompe 12 actionnée par un moteur 13. La conduite de refoulement de cette pompe aboutit à deux tuyaux, 14 et 15, munis de robinets, 16 et 17, et par lesquels le liquide est amené de chaque côté de l'étoffe. L'un des rouleaux 6 est à cet effet monté à l'intérieur d'une boîte 18 (fig. 2), qui est disposée à l'extrémité du tuyau 15. Cette boîte comporte une cloison 19 qui suit le contour du rouleau et qui guide le liquide de façon à produire deux jets dirigés de bas en

haut, à droite et à gauche du rouleau. A l'extrémité du tuyau 14, est disposée une crépine 20 (fig. 2 et 3) de forme cylindrique, qui suit le contour de la pièce de drap.

La pompe 12, puisant la teinture dans le récipient 9, la refoule par deux tuyaux 14 et 15, de façon à humidifier la pièce également des deux côtés. Le liquide en excès retombe dans le récipient 9.

VII. **TEINTURE (Appareil pour la) des soies**, par M. **E. de JOURNO** (B. F. 403014). — Le chariot étant à une extrémité de sa course et tous les écheveaux étant placés du côté opposé, on met l'appareil en marche en embrayant la poulie 12. La chaîne 32 prend successivement les écheveaux et les transporte d'un côté à l'autre du fléau, après avoir fait effectuer au cadre qui les porte une rotation de 180° de façon à déplacer le point de suspension des écheveaux. Lorsque les écheveaux sont ainsi passés d'un côté à l'autre du fléau, le levier 24 rencontre le butoir 53, déterminant ainsi le déplacement des manchons d'embrayage 19 et 20, ce qui entraîne le changement de marche du chariot. Il en résulte une inversion du mouvement de la chaîne. En même temps, la tige 47 étant déplacée, le fléau se trouve incliné en sens inverse. Les écheveaux sont donc de nouveau saisis par les crochets de la chaîne et ils sont, par suite, ramenés à leur position primitive.

VII. **ROUGE TURC (Teinture en) des tissus lourds et serrés**, par **EITORFER-TURKISCHROT-STUCKFÄRBEREI** (B. F. 402032). — Le tissu à teindre *a* se dirige d'abord dans une cuve de teinture *b*, dans laquelle sont disposés un cylindre fournisseur *c* et un agitateur *d*. Le tissu passe sur les rouleaux tendeurs *e*, *e* et le cylindre fournisseur *c*, puis s'imprègne du liquide contenant la matière colorante. Ensuite, le tissu est amené, à l'aide des rouleaux tendeurs *f* et *g*, sur les trois cylindres-guides, *h*, *i* et *k*.



Machine pour teindre en rouge turc les tissus serrés.

Le battoir *u*, disposé entre les cylindres-guides *h* et *k*, est fixé à un manche élastique, *v*. L'extrémité de ce manche est adaptée à un appendice *x*, fixé sur l'arbre *w*. Si, par suite, ce dernier est animé d'un mouvement de rotation rapide en avant ou en arrière, par exemple par l'excentrique *y* ou son équivalent, le battoir *u* s'élève et s'abaisse rapidement, et en même temps fait ressort chaque fois, par suite de l'élasticité du manche *v*, suffisamment pour exécuter des battements ou des chocs élastiques rapides sur le tissu parcourant les cylindres *h* et *k*, et qui s'était imprégné du liquide colorant dans la cuve de teinture *b*. Grâce à ces chocs, la matière colorante, qui n'adhère que d'une manière relativement faible à la surface du tissu, pénètre complètement dans ce dernier, en sorte que le tissu est teint d'outre en outre même avec les teintures pénétrant difficilement.

Il est encore disposé, à la partie inférieure du bâti, une seconde cuve à teinture *l*, avec cylindre fournisseur *m*, agitateur *n* et rouleaux tendeurs *g*, *o*. De cette manière, le tissu à teindre peut aller alternativement de bas en haut, puis de haut en bas et être traité convenablement par le battoir. Si l'article, comme il est représenté dans le dessin, se dirige de haut en bas, le cylindre fournisseur *m* de la cuve inférieure de teinture est levé hors du bain de teinture, en sorte que l'article à traiter par le battoir arrive sur le rouleau-tendeur *g*, le cylindre *m*, le rouleau-tendeur *o* et entre les cylindres entraîneurs ou retireurs *s*, d'où il se rend dans le récipient *t*. Si l'on change maintenant la marche de l'ensemble de la machine, en sorte que le tissu se dirige de bas en haut, on abaisse le cylindre fournisseur *m* dans la cuve et élève le cylindre fournisseur *c* de la cuve supérieure, en sorte que maintenant l'article imprégné du liquide colorant dans la cuve inférieure est à son tour traité convenablement à l'aide du battoir *u* entre les cylindres *h* et *k* et parfaitement pénétré par la teinture. Le cas échéant, on pourrait également disposer l'un derrière l'autre plusieurs battoirs *u* interposés entre des cylindres-guides *h* et *k* de ce genre et exposer l'article successivement à l'action de tous ces battoirs, de manière à mieux faire pénétrer la teinture.

VII. **TEINTURE des textiles sur bobines**, par MM. **ROBATEL, RUFFAUD et Cie** (B. F. 403148). — Le fil est enroulé sur un étui B en lames flexibles (fig. 1 et 4), que l'on place sur la bobine A (fig. 1 et 2), laquelle s'adapte à une machine à retordre ou à un dévidoir.

Quand l'étui B est rempli, on l'enlève de la bobine et on le place sur la bobine-lanterne C, dont le diamètre est plus petit de quelques millimètres et qui porte, tendu entre les deux joues D, un réseau, canevas, filet ou tulle maintenu à l'aide des trous *e*. Avec une aiguille à coudre on passe, à travers la couche de fil, un fil de coton pour faire des ligatures lâches empêchant les fils moulinés de glisser. On retire alors l'étui B ; le fil se trouve suspendu au réseau par les ligatures faites à l'aiguille.

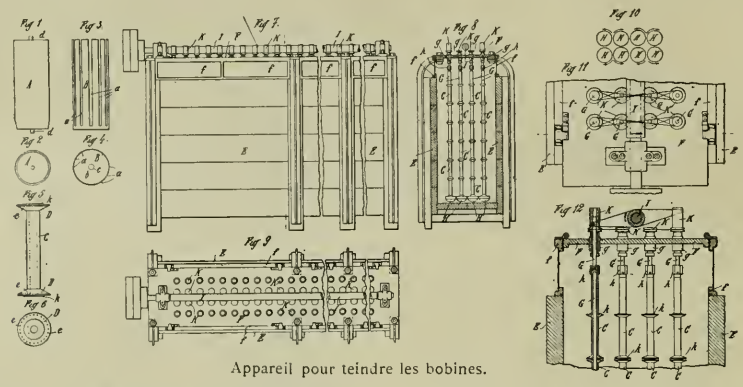
Les bobines-lanternes sont portées dans la cuve E, dont le plafond métallique F supporte le mécanisme du mouvement. Des tuyaux amènent l'eau, la vapeur, les liquides, etc., et même de l'air chaud pour le séchage en bobines terminées.

Le mécanisme de la machine consiste essentiellement en un certain nombre de tiges verticales G, suspendues dans autant de paliers directeurs *g*, graissés automatiquement en recevant un mouvement de rotation de 700 à 800 tours par minute ou davantage ; ces tiges G peuvent être facilement enlevées et replacées bien centrées au moyen d'un raccord à collier ou à baïonnette, *h*. Sur ces tiges pendantes, on enfile un certain nombre de bobines-lanternes C, chargées de fil, qui sont maintenues et serrées les unes contre les autres par un écrou inférieur H.

Le traitement une fois effectué dans cette machine, les bobines sont retirées et les attaches faites à l'aiguille

sont coupées. Les fils pourront être mis en flotte ou en écheveau comme à l'ordinaire, ou bien, lorsqu'on voudra les avoir sur bobine, on dévidera les bobines précédentes sur des canettes en carton, en bois ou en métal, tarées, par l'intermédiaire d'un compteur fournissant automatiquement une longueur donnée et permettant par conséquent de tirer le fil en pesant la canette.

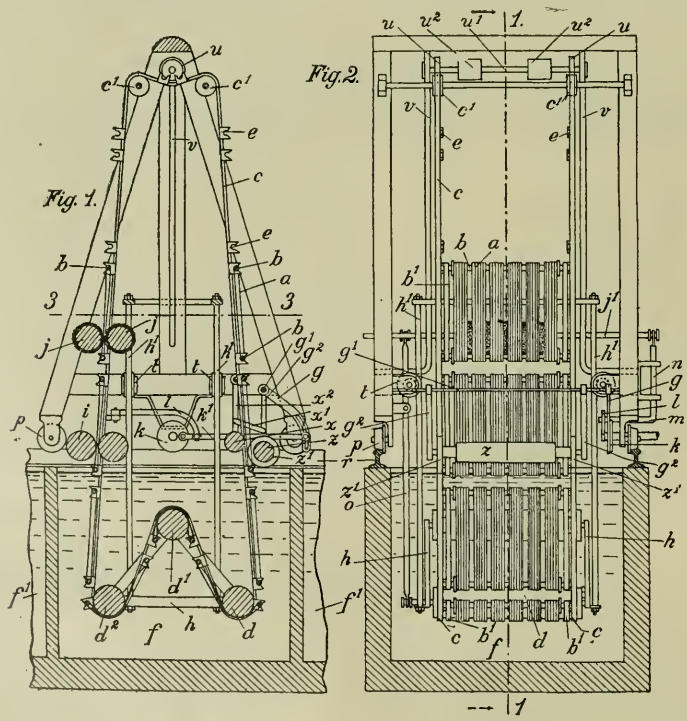
A la fin des opérations du traitement dans la cuve, on peut aussi vider celle-ci du liquide contenu et porter la vitesse de rotation des tiges verticales G à 1.000, 1.200 tours ou même davantage, pour obtenir l'essorage centrifuge des bobines.



Appareil pour teindre les bobines.

VII. **TEINTURE continue des fils en écheveaux**, par MM. **Juan** et **Luis REGORDOSA PLANAS** (B. F. 401988). — Sur le dessin on représente les écheveaux sur des châssis formés par deux côtés *b* parallèles et deux montants *b'* avec les dispositifs nécessaires pour permettre aux écheveaux d'engager et de quitter facilement lesdits châssis.

Deux chaînes, câbles ou courroies sans fin, *c*, sont dis-



Machine à teindre les écheveaux à la continue: fig. 1, coupe 1-1; fig. 2, coupe transversale.

posées parallèlement sur des rouleaux de guidage supérieurs c' et inférieurs d ; elles sont munies de supports e de forme et disposition convenables pour bien saisir les châssis b chargés d'écheveaux, lesquels sont placés sur les chaînes ou courroies c à l'un des côtés de la machine et qu'on enlève à l'autre côté après teinture.

Les rouleaux inférieurs, d, d', d'', sont placés sur un châssis h, monté sur des guides h' glissant sur des poulies t, de façon qu'ils fléchissent sous la flexion des chaînes et qu'ils reprennent leur position première par leur propre poids.

Pour donner aux écheveaux les mouvements de va-et-vient rectilignes lorsqu'ils entrent dans la cuve f, il y a un rouleau de diamètre et longueur ς correspondant à la largeur du châssis b et, à chaque extrémité, un diamètre plus grand ς correspondant à chaque chaîne c. Ce rouleau est suspendu à l'arbre g' au moyen de l'arbre g''. L'arbre g' peut osciller sous l'action d'un levier g dont le mouvement lui est transmis au moyen d'un bras k' relié au bouton du plateau k. Lorsque ce plateau tourne par le mouvement d'un moteur non représenté au dessin, il produit le va-et-vient du rouleau ς, lequel agit sur les chaînes c et les écheveaux a, donnant lieu à une série de mouvements en avant et en arrière, en haut et en bas, des écheveaux et des chaînes dans le liquide.

On peut combiner un rouleau ς placé devant les écheveaux avec un autre x placé derrière et suspendu par des bras x'', reliés aux bras g'' au moyen de tiges x'. Grâce à ce dispositif, les écheveaux reçoivent des secousses par devant et par derrière.

XI. RENSEIGNEMENTS ÉCONOMIQUES ET COMMERCIAUX

XI. NATIONAL SILK DYEING CO (Organisation de la) (*Textil Colorist.*, p. 20, 1909).

La constitution de la « National Silk Dyeing Co » au capital de 50.000.000 francs, est l'un des événements les plus importants qui se soient jamais rencontrés dans les industries de la teinture et de la soie. Font partie de la nouvelle Compagnie :

Auger et Simon, Silk Dyeing Co, Paterson, N. J. et Williamsport, Pa; Lotte Bros. Co, Allentown, Pa ; Emil Geering, Silk Dyeing Co, Paterson ; Robert Gaede, Paterson ; Kearns Bros, Paterson ; Knipscher et Maas, Silk Dyeing Co, Paterson.

Cette grosse association fut organisée en pensant que l'union des intérêts permettrait de réaliser des économies à différents points de vue, spécialement en ce qui concerne l'achat des matières premières utilisées en grande quantité pour la teinture des écheveaux de soie. Il paraît possible d'assurer ainsi un travail meilleur et une livraison plus rapide, et cela n'en vaudra que mieux pour le règlement des contestations.

Chacun des associés s'occupera activement des opérations et de l'administration, et aucun changement ne sera apporté aux tarifs actuels.

Chaque exploitation entre dans la nouvelle Compagnie avec sa valeur actuelle, et toute augmentation sera entièrement proscrite en vertu de la capacité et de l'habileté de ceux qui sont intéressés dans la nouvelle entreprise.

Ceux qui sont à la tête de la Compagnie comprennent que leur succès dépend du succès de l'industrie de la soie, et dirigeront leurs affaires en conséquence. Beaucoup d'industriels se sont déjà montrés très satisfaits de la nouvelle association, et pensent qu'elle fera disparaître certains abus et certaines pratiques injustes.

Bureaux de la nouvelle Compagnie : Silk Exchange Building, 445, Broome Street, New York.

P. Carré.

XI. IMPRESSION SUR COTON (La situation de l'), à Rouen, pendant le 3e trimestre 1909.

Ce trimestre a été incontestablement meilleur que le deuxième trimestre, signalé comme déjà en progrès sur le premier. La campagne des tissus d'hiver a été intéressante comme chiffre de pièces, mais a laissé toujours à désirer au point de vue du prix de vente.

Les indienneurs ont commencé à imprimer les marchandises pour l'été prochain et ont reçu pendant la hausse du coton de nombreux ordres, qu'ils imprimeront cet hiver.

On craint cependant que les prix élevés que nécessitera la hausse du calicot ne mettent un frein aux réassortiments que les clients ont l'habitude de faire.

Les affaires avec l'Algérie sont peu nombreuses ; mais, en revanche, nos autres colonies ont repris à peu près leur marche normale. (*Bulletin Chambre de Commerce.*)

BREVETS FRANÇAIS DÉLIVRÉS JUSQU'AU 8 DÉCEMBRE 1909

Les titres de ces brevets seront classés dans le même ordre que celui adopté pour la *Revue des Journaux* (p. 20). Les brevets particulièrement intéressants seront analysés dans la *Revue des Brevets* ; dans ce cas, une indication suivra le titre du brevet et renverra à la page voulue.

II. PRODUITS CHIMIQUES

A. *Minéraux.*

Procédé pour colorer des métaux en noir [*Fab. Chem. gravüren Luppe et Heilbronner*] (B. F. 403969, 12 juin-19 novembre 1909).

Procédé de fabrication du noir de fumée [*Carbonium Gesell.*] (B. F. 403995, 12 juin-19 novembre 1909).

Procédé de fabrication d'un mélange composé d'acide nitrosylsulfurique et d'acide nitrique, destiné à remplacer l'acide nitrique dans la fabrication de l'acide sulfurique par la méthode des chambres de plomb [*Le Nitrogène*] (B. F. 404071, 25 juin-22 novembre 1909).

Procédé pour la transformation de la calciumcyanamide en un produit ne dégageant pas de poussières, non caustique et pouvant être utilisé aussi comme engrais à fruits [*O. F. Carlson*] (B. F. 404155, 18 juin-24 novembre 1909).

Procédé pour la préparation, au moyen de calciumcyanamide, d'un produit non corrosif et ne dégageant pas de poussières [*O. F. Carlson*] (B. F. 404156, 18 juin-24 novembre 1909).

Perfectionnement aux appareils servant à la fabrication des oxydes d'azote au moyen de l'arc électrique jaillissant dans un mélange gazeux d'azote et d'oxygène [*Le Nitrogène*] (B. F. 404230, 19 juin-25 novembre 1909).

Procédé de production du silicium de calcium [*T.-L. Wilson*] (B. F. 403606, 3 juin-10 novembre 1909).

Procédé de production d'oxyde de zinc [*Société de Monteponi*] (B. F. 403681, 4 juin-11 novembre 1909).

Procédé de préparation de l'acide métaphosphorique monobasique ou de ses sels [*Muhlwerk Friedrichsthal*] (B. F. 403713, 5 juin-12 novembre 1909).

Nouveau produit industriel ignifuge [*J. Fernandes d'Arunjo*] (B. F. 403715, 5 juin-12 nov. 1909).

Procédé de traitement et d'empaquetage du chlorure de magnésie en vue de son emploi dans les piles et pour d'autres usages [*Aubert frères*] (B. F. 403811, 8 juin-15 novembre 1909).

Sulfophosphate d'ammoniaque pour le traitement des vendanges et des moûts de raisin, et son procédé de fabrication [*A. Hubert*] (add. 11017, du 19 mai-26 nov. 1909, au B. F. 399142).

Procédé pour la fabrication du blanc de céruse [*J.-A. Erbslow & G. Condron*] (B. F. 404322, 23 juin-26 novembre 1909).

Procédé de production de nouvelles combinaisons de substitution mercurique [*F. Bayer*] (B. F. 404491, 26 juin-2 décembre 1909).

On traite le salicylate mercurique $C^6H^4 \begin{matrix} CO^2 \\ O \end{matrix} > Hg$ par une solution alcaline et on évapore ; on a ainsi les phénolatés alcalins de l'acide salicylique oxy-mercurique ou les sels alcalins secondaires de l'acide salicylique oxy-mercurique.

Composition pour enduits et revêtements [*L. Surmont & J. Montiocol*] (B. F. 404609, 1er juillet-7 décembre 1909).

Procédé pour l'obtention d'azote et d'acide carbonique de gaz de combustion [*L. Gerstenberger*] (B. F. 404690, 2 juillet-8 décembre 1909).

B. *Organiques.*

Procédé de traitement des extraits de quebracho [*A. Redlich & J. Wladika*] (B. F. 404305, 22 juin-29 novembre 1909).

Procédé et appareil pour la récupération des éléments constitutifs des encres grasses [*M.-S. Hopkins & C.-R. Barnett*] (B. F. 404456, 25 juin-2 décembre 1909).

Procédé pour préparer des substances colloïdales à l'état liquide ou à l'état gélatineux [*T. Svedberg*] (B. F. 404592, 2 juin-8 novembre 1909).

Procédé pour la fabrication de l'éther composé du *m*-crésol et de l'acide orthooxalique constituant un désinfectant solide [*Rütgerswerke, act. Gesell.*] (B. F. 403863, 10 juin-16 novembre 1909.)

CELLULOSE et DÉRIVÉS. — **Nouveau système de fabrication de cellulose au moyen de la paille et autres matières végétales** [*A. Deiss et C.-J. Fournier*] (B. F. 403518, 12 mai-6 novembre 1909).

III. — **MATIÈRES COLORANTES**

A. *Organiques.*

AZOÏQUES. — **Procédé de production d'un colorant mono-azoïque pour la laine avec un mordant de chrome** [*Act.-Gesell.*] (add. 11142, du 16 juin-9 décembre 1909, au B. F. 401092, 16 juin-9 décembre 1909).

Remplacement de l'acide salicylique par les acides *o*- et *p*-crésotique. Les colorants obtenus ont une nuance plus rougeâtre.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (add. 11031, du 22 mai-26 novembre 1909, au B. F. 402546).

Emploi des dérivés halogénés d'éthers aminodiphényliques ou de leurs homologues.

Procédé pour la fabrication de nouveaux colorants *p*-amino-*m*-oxy-azoïques [*J.-R. Geigy*] (B. F. 404535, 28 juin-3 décembre 1909).

Emploi de thiosulfate, rhodanate ou xanthogénate pour éviter la décomposition de certains diazo, lors de leur copulation, et, d'une façon générale, pour favoriser cette copulation.

Procédé pour la fabrication de colorants *o*-oxydisazoïques pouvant être chromés [*J.-R. Geigy*] (B. F. 404536, 28 juin-3 décembre 1909).

On diazote les colorants : $RN=N-C_6H_3(OH)(H^3C)-NH^2$ pour les copuler avec un phénol.

Ex. *p*-sulfanilique → *m*-amino-*p*-crésol + β-naphtol = colorant identique à celui du B. F. 201377, teignant la laine en bordeaux, devenant bleu vert par chromatage.

Procédé de production de nouveaux colorants, les produits qui en résultent et le procédé de développer ces couleurs sur les fibres [*F. Bayer*] (B. F. 404346, 23 juin-29 novembre 1909).

Combinaison d'une mol. 1.8 amino-*o*-naphtol sulfonique avec 1 mol. diazo-*p*-amino-chrysoïdine (diazo-*p*-phénylène diamine acétylée + *m*-phénylène diamine).

Les colorants obtenus teignent le coton et se développent à la diazo-*p*-nitraniline : on a ainsi de belles nuances noires nourries se rongeant au blanc très pur.

ANTHRACÈNE. — **Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leurs applications en teinture et en impression** [*Badische*] (12e add. 10901, du 30 avril-9 novembre 1909, au B. F. 340531).

Production d'un brun d'oxydation [*Badische*] (1re add. 10906 au B. F. 357472).

Procédé de teinture et d'impression et procédé de production d'une série de nouveaux dérivés de l'anthracène et des produits nouveaux qui en résultent [*Bayer*] (B. F. 404190, 10 juin-24 novembre 1909). (Analysé p. 25.)

Production de couleurs de la série de l'anthracène [*F. Bayer*] (B. F. 400653, 21 mai-26 nov. 1909).

Condensation des dérivés halogénés d'anthraquinone avec la benzamide ou ses dérivés.

Production de colorants rouges teignant sur cuve [*Badische*] (4e add. 11066, du 28 mai-4 décembre 1909, au B. F. 365920).

Procédé de production de nouvelles matières colorantes de la série de l'anthracène et les produits qui en dérivent [*F. Bayer*] (B. F. 404345, 23 juin-29 novembre 1909).

Introduction, par l'acide sulfurique concentré, d'un groupe OH donnant la 1.5-diamino-anthraquinone dibenzoylée. Les colorants teignent le coton, sur cuve, en nuance rouge.

GALLOCYANINES. — **Production de nouvelles couleurs de la série des gallocyaminés** [*F. Bayer*] (2e add. 11053, du 26 mai-4 décembre 1909, au B. F. 396564).

La matière colorante se dissout dans l'acide sulfurique concentré en violet et non en rouge pur, comme il est indiqué au brevet principal.

INDIGO et THIOINDIGO. — **Procédé de fabrication de matières colorantes formant cuve** [*Meister*] (B. F. 404266, 21 juin-27 novembre 1909).

Le thioindigo ou ses dérivés halogénés sont nitrés, puis réduits, et ensuite halogénés, avec du brome par exemple. Les colorants obtenus teignent sur cuve en nuance allant du noir verdâtre au noir violacé.

Procédé de fabrication d'indigo tétrabromé [*Meister*] (B. F. 404430, 17 juin-1er décembre 1909).

On fait agir le brome en présence d'acide chlorosulfurique comme dissolvant.

IV. FIBRES TEXTILES

B. *Soies artificielles*

Procédé pour l'obtention de solutions stables en vue de la fabrication de fils artificiels ou autres produits [*P. Friedrich*] (B. F. 404372, 24 juin-30 novembre 1909). (Analysé p. 25.)

Procédé de préparation de solutions de cellulose au moyen d'oxychloride de cuivre, en présence de l'ammoniaque [*R. Pawlikowski*] (B. F. 403488, 29 mai-5 novembre 1909). (Analysé p. 25.)

V. BLANCHIMENT

Perfectionnements apportés au blanchiment du coton et autres fibres végétales, soit à l'état brut, soit sous forme de filés ou de tissus [*F. Hardman & F. Edmondson*] (B. F. 404497, 26 juin-2 décembre 1909).

VII. TEINTURE

Dispositif de monture de bobines à fils croisés, sur ressorts à boudin et tubes perforés, pour la teinture sous pression [*E.-A. Larcher*] (B. F. 404538, 28 juin-3 déc. 1909).

Appareil pour la teinture des pièces d'étoffes [*E. de Journo*] (B. F. 403013, 13 mai-23 octobre 1909). (Analysé p. 25.)

Appareil pour la teinture des soies [*E. de Journo*] (B. F. 403014, 13 mai-23 octobre 1909). (Analysé p. 27.)

Machine à traiter chimiquement toutes espèces de textiles sur bobines [*T. Robatel, J. Buffaud et Cie*] (B. F. 403148, du 18 mai-26 octobre 1909). (Analysé p. 27.)

Procédé pour la teinture en pièces de tissus lourds et serrés, tels que croisé, treillis et leur équivalent, à l'aide de rougeture [*Eitorfer-Turkischrot-Stuckfärberei*] (B. F. 402032, 14 avril-14 septembre 1909). (Analysé p. 27.)

Perfectionnements dans le procédé continu de teinture des fils en écheveaux [*Juan et Luis Regordosa Planas*] (B. F. 401988, 13 avril-23 septembre 1909). (Analysé p. 28.)

VIII. IMPRESSION

Cylindre d'impression en pierre artificielle applicable aux machines pour l'impression des tentures, de la toile cirée et du linoléum [*C. Jack*] (1re add. 11024, du 19 mai-26 novembre 1909, au B. F. 395842). Pour le brevet principal, voir *R. G. M. C*, t. 13, p. 146.

On applique la couche extérieure pendant que la couche intérieure est encore humide et que l'on maintient telle par incorporation d'huile ou de colle.

IX. APPRÊTS

Appareil d'amenage et de guidage pour les machines à ramer et autres machines analogues [*J. Kay & W.-H. Foxwell*] (B. F. 404496, 26 juin-2 décembre 1909).

PLIAGE. — **Machine pour plier, mesurer et couper les étoffes en bandes** [*Akt. Gescll. A. B. Heine*] (B. F. 403636, 3 juin-10 novembre 1909).

IMPERMÉABILISATION. — **Appareil pour le traitement et le séchage des papiers, des étoffes et autres matières, notamment en vue de leur imperméabilisation** [*G.-H. May et W. M. Grosvenor*] (B. F. 403520, 17 mai-6 novembre 1909).

X. DIVERS

LINOLÉUM. — TISSUS D'AMEUBLEMENT. — **Procédé de fabrication du linoléum** [*P. Blaubach*] (B. F. 403942, 11 juin-18 novembre 1909).

Perfectionnements aux tissus d'ameublement ou tentures imitant la véritable tapisserie [*Newcombes Tap-s-tre decoration Ltd*] (B. F. 403930, 11 juin-18 novembre 1909).

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 1er décembre 1909.*

La séance est ouverte à 6 heures

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Em. Nœlting, Henri Schmid, Cam. Favre, M. Battegay, Edm. Bourcart, Th. Stricker, Ch. Weiss, Aug. Romann, Félix Weber, Léon Bloch, Aug. Thierry-Mieg, Louis Zuber, Félix Binder, Ferd. Oswald ; total : 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Jaune de benzidine généré sur tissu de coton.* Rapport de M. A Lipp. — Le rapporteur propose l'impression du travail de M. Lang au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

2. *Colorants sulfines et colorants demandant une réduction sur fibre pour assurer leur fixation. Addition de β-naphtol dans les couleurs.* Plis cachetés Aubert Goubyrin nos 1767 et 1864, des 16 septembre 1907 et 30 septembre 1908. Rapport. — Le rapporteur, M. A.

Musculus, propose l'impression de ces plis au Bulletin, suivis de son rapport. — Adopté.

3. *Colorants azoïques développés sur fibre.* Pli cacheté Culmann et Alt n° 994, du 7 août 1897. Rapport. — Le rapporteur, M. Martin Battegay, conclut au dépôt du pli aux archives. Une copie de ce rapport sera envoyée à l'auteur. — Adopté.

4. *Réserve bleu au prussiate et blanc sous rouge de paranitraniline.* Pli cacheté M. Bechtel n° 1043, du 12 août 1898. — Suppression sur tissu blanc d'une couleur au sulfate de fer épaissie à l'amidon grillé et albumine. Passage de trois minutes au Mather-Platt, puis plaquage en β-naphtolate de soude. Passage en diazo. La pièce est rincée et passée en prussiate jaune qui génère le bleu. On obtient une réserve blanche en imprimant une couleur renfermant 300 grammes de prussiate rouge. Plaquer en β-naphtol et diazoter.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Edm. Bourcart.

5. *Mercerisage des mèches de banc à broches sous tension.* Pli cacheté n° 1040, du 23 juillet 1898. — M. Paul Bourcart surtord les mèches de banc à broches pour leur donner la solidité voulue, passe en soude caustique, acide, lave et détord les mèches pour les replacer à leur état initial.

Ce travail est renvoyé à l'examen de M. Edm. Bourcart.

6. *Réserve de couleurs basiques sous noir d'aniline.* Pli cacheté n° 1062, du 10 novembre 1898. — M. Ed. W. Guiterman imprime des couleurs basiques, additionnées d'acétate de soude et d'acétate de plomb épaissies à l'amidon, sèche, plaque en noir Prud'homme et vaporise une minute dans le petit appareil Mather-Platt.

Renvoyé à l'examen de M. Henri Schmid.

7. *Gros bleu obtenu sur coton par la combinaison de la nitrosodiméthylaniline avec le tanin ou l'acide gallique.* Pli cacheté n° 1053, du 23 septembre 1898. — M. Bechtel imprime une couleur composée d'un mélange d'acide gallique, d'acide acétique, d'acide oxalique et de sel nitroso M (MLB). On vaporise trois minutes et passe en bichromate. Ce bleu se fixe également, soit au bisulfite de nickel, soit à l'acétate de chrome.

L'examen de ce pli est remis à M. Eug. Stalder.

8. *Enlevage à l'hydrosulfite + β-naphtol sur couleurs immédiates avec passage ultérieur en diazo de paranitraniline.* Pli cacheté Alfred Stiegler n° 1932, du 24 septembre 1909. Rapport de M. Henri Schmid. — Le rapporteur propose l'insertion au Bulletin du pli de M. Stiegler, suivi de son rapport. — Adopté.

9. *Hydrosulfite de soude-formaldéhyde. Notice sur les progrès réalisés dans l'industrie de l'indienne par application de ce corps.* L. Baumann et Thesmar. Rapport de MM. Nœlting, Schmid et Binder. — Les rapporteurs proposent l'insertion au Bulletin de cet intéressant travail, suivi de leur rapport. — Adopté.

10. *Matières colorantes tétrazoïques dérivées de la para et métanitraniline.* Pli cacheté Lepetit n° 730, du 13 avril 1893. Rapport E. Nœlting. — Le rapporteur, d'accord avec M. Lepetit, demande l'impression de son rapport au Bulletin et le dépôt du pli aux archives. — Adopté.

11. *Enlevage blanc et couleur à l'hydrosulfite sur indigo. Envoi d'échantillons* de la Manufacture Émile Zundel, à Moscou. — Une liasse d'échantillons représentant la fabrication actuellement courante dans la Manufacture Émile Zundel, à Moscou, des enlevages à l'hydrosulfite sur indigo, ont été soumis aux membres de la Société industrielle, réunis en séance mensuelle le 24 novembre 1909. Ces échantillons sont provisoirement déposés au secrétariat de la Société industrielle à la disposition des chimistes qui désireraient les examiner.

12. *MM. Antoine Lipp, Émile Lang et André Musculus* sont nommés membres du comité de chimie.

13. *Renouvellement du bureau.* — L'ancien bureau est renommé à l'unanimité.

14. *Association des chimistes-coloristes autrichiens.* — Cette association a envoyé à la Société industrielle une brochure contenant ses statuts. Elle sera déposée au secrétariat, à la disposition des membres du comité désireux de s'inscrire.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

BIBLIOGRAPHIE

Der Indigo und seine Konkurrenten. Eine kritische Zusammenstellung, par M. le docteur Fedor Felsen. Un vol. de 75 pages, avec 134 échantillons. Librairie Textil-Industrie, Berlin SW. 48, 1909. Prix : M. 10 (12 fr. 50).

L'auteur, dans cet ouvrage, a comparé, comme solidité et comme prix, les teintures en indigo sur coton, avec un certain nombre de couleurs bleues, vendues comme succédanés, plus ou moins rapprochés de l'indigo.

D'abord, les colorants basiques (bleu méthylène, indazine, bleu indamine, naphtindone BB), le bleu d'alizarine, certains bleus substantifs (benzo-azurine, bleu diamine, diaminogène, les bleus au soufre, les bleus indanthrène et enfin les indigos halogénés.

L'auteur a fait la comparaison de la résistance de ces différents bleus à divers agents, puis il a comparé les prix de revient des teintures. Nous extrayons les chiffres suivants du tableau donné par l'auteur, pour le prix de teinture de 100 kilogrammes de coton, tous produits compris :

	Prix moyens	Prix extrêmes
Bleus basiques (5) . .	24 m. 53	18 m. 47 à 28 m. 55
Bleu d'alizarine (1) . .	88 m. 07	(un seul prix donné)
Bleus substantifs (5) .	24 m. 07	14 m. 14 à 31 m. 74
Bleus au soufre (4) . .	16 m. 01	12 m. 90 à 19 m. 21
Bleus indanthrène (3) .	90 m. 46	85 m. 28 à 95 m. 30
Indigos halogénés (3) .	51 m. 04	45 m. 12 à 62 m. 88
Indigo (1,5 à 4,5 p. 100) .	22 m. 86	12 m. 02 à 36 m. 36

Les renseignements fournis par l'ouvrage du docteur Fedor Felsen sont intéressants, il ne faut pas oublier leur relativité. En teinture il y a surtout des conditions et des exigences particulières, dont il faut tenir compte pour le choix du colorant à adopter. En d'autres termes, un article bon marché demande avant tout une teinture bon marché; un article cher exigera un colorant approprié à sa destination, quel que soit son prix. Tout est donc relatif. Sous ce rapport, le livre de M. F. Felsen est peut-être un peu trop objectif, à moins qu'il ne le soit pas assez. L.

∴

Indigo pur B.A.S.F. Monographie de 302 pages, avec 18 figures et 25 échantillons dans le texte, publiée par la *Badische Anilin und Soda fabrik.*

Cette monographie comprend l'analyse de l'indigo et la teinture à la cuve (p. 5 à 49), son emploi dans la teinture du coton (p. 53 à 112), dans l'impression du coton (p. 115 à 232) et dans la teinture de la laine (p. 235 à 290), de la mi-laine (p. 291) et de la soie (p. 292 à 294).

Ce numéro a été mis à la poste à Tours, le 31 décembre, à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

14e Année — N° 158. — Tome XIV — 1er Février 1910

SUR LA TEINTURE DU NOIR AU CAMPÊCHE, PAR LE PROCÉDÉ CONTINU

Par M. A. SANSONE.

J'ai lu, avec beaucoup d'intérêt, l'article de M. E. Montavon dans la *Revue* de décembre dernier, et je pense que ma propre expérience sur la teinture des noirs et quelques autres observations pouvaient être utiles aux lecteurs.

L'article en question me reporte, par la pensée, il y a vingt et un ou vingt-deux ans, lorsque j'étais à Manchester ; il y avait alors une grande teinturerie de coton en pièces, avec section de finissage, qui travaillait exclusivement avec le noir au campêche et faisait spécialement les articles glacés et autres pour doublures.

Dans ce grand établissement (1), en pleine prospérité, tout était consacré à la teinture et à l'apprêt; la disposition et le travail des machines, les opérations différentes formaient un ensemble organisé rationnellement.

Le tissu écru passait par toutes les opérations du mordançage, teinture, finissage, etc., d'une manière qu'on pourrait aussi appeler continue, quoique les machines ne fussent pas arrangées l'une après l'autre, pour constituer une seule installation ; cependant le tout était étudié pour que les opérations se suivent l'une à l'autre d'une manière régulière et qu'aucune perte de temps n'eut lieu pour les ouvrières pendant le transport des pièces. Les machines n'avaient pas évidemment la perfection de construction et la disposition qu'elles ont eues depuis, mais, le procédé chimique était à peu près le même que celui indiqué dans l'installation décrite, avec illustrations, par M. Montavon, dans son article ci-dessus rappelé.

Sans parler des opérations préalables de grillage, etc., le tissu était imprégné aussi d'une solution de pyrolignite de fer, puis séché au cylindre : le fixage se faisait également à la chaux, et la teinture, je crois me le rappeler, s'effectuait dans une grande cuve à roulettes d'une manière continue, mais dans tous les cas, par forts lots de tissus; le campêche était le colorant employé.

Toutes les opérations se faisaient en grand, d'une manière rationnelle, et les résultats étaient très satisfaisants ; aussi la maison en question jouissait d'une bonne réputation, sur le marché de Manchester, pour la production des noirs.

Pour compléter le cycle des opérations, le bois de campêche, qui arrivait en bûches dans l'établissement, était découpé par une machine adaptée et ensuite oxydé ou exposé à l'aérage ou fermentation en masse, puis était extrait dans une série de chaudières-autoclaves, et la solution du colorant immédiatement employé dans la teinture.

Le résidu du bois, après extraction, était carbonisé dans un appareil à système continu, ou cylindre incliné contenant une spirale centrale, par lequel le bois qui entrait d'un côté sortait de l'autre, après avoir été exposé à une haute température. Ce appareil, qui se trouve décrit dans tous les livres de chimie industrielle d'il y a un quart de siècle, est, je crois, encore employé dans quelques établissements aujourd'hui.

L'acide pyroligneux qu'on obtenait de la sorte était employé pour la production du pyrolignite de fer.

Le finissage se faisait aussi dans l'établissement et je me souviens encore des belles grandes calandres qui y étaient employées et d'une grande machine spéciale de finissage, sur laquelle la pression était donnée à des cylindres ou rouleaux d'acier poli par un énorme bloc ou carré en pierre situé en dessus.

Ces détails sont restés dans ma mémoire, quoique depuis ce temps je n'aie plus revu l'intérieur de cet établissement.

C'est, du reste, très naturel que ce procédé de teinture au noir au campêche se soit maintenu dans plusieurs établissements, en Angleterre et ailleurs, comme il a été continué dans l'établissement Gebauer, selon ce que nous apprend M. Montavon et comme j'ai pu le constater moi-même, lors d'une visite faite à cette grande teinturerie, à Charlottenburg, il y a quelques années.

J'ai vu aussi ce procédé employé très largement en Italie, il y a quelque temps, mais avec certaines modifications.

(1) John Walton, Collyhurst, Manchester. Voir mon livre, *Dyeing*, 1888, p. 240, et échantillons de la planche XXV, nos 176-179.

⁂

Tout en reconnaissant la bonté du procédé et l'excellente disposition des machines représentées par les figures illustrant l'article de M. Montavon, je ne puis m'empêcher de penser : qu'à moins d'une puissante raison spéciale pour faire revivre un vieux procédé, les méthodes actuelles de teinture doivent revenir meilleur marché.

Dans la fabrication des articles apprêtés ou glacés, il s'agit d'avoir d'abord un fond noir pour tout le tissu et une couche ou couverture d'apprêt plus ou moins lourde et épaisse du côté de la face.

Ce côté, dans le traitement à la calandre à friction, ou sur la machine à glacer moins employée, acquiert du brillant et du luisant, à cause de la cire ou paraffine employée dans la pâte d'apprêt. On ajoute, en outre, une certaine quantité de solution de campêche avec sulfate de cuivre et bichromate de potasse pour former dans la pâte une espèce de laque noire, qui donne une coloration plus intense au noir et couvre le ton grisâtre qui apparaîtrait sans cela.

La teinture et l'apprêt constituent deux opérations différentes et entièrement distinctes l'une de l'autre : il y a, d'un côté, la teinture du fond, et, de l'autre, la formation de la couche ou couverture brillante.

Pour cette dernière, il est admissible (quoique pas absolument certain) que le campêche présente des avantages dans la pratique; car il est assez difficile d'obtenir le même effet et la même intensité par l'emploi des colorants substantifs pour colorer la pâte d'apprêt.

Mais, pour le fond, c'est autre chose, et mes remarques porteront exclusivement sur cette teinture du fond noir.

Il y a environ seize ans que j'ai eu l'occasion d'étudier cette question pratiquement en grand à Legnano, où on employait justement, pour la teinture, des noirs au pyrolignite de fer et autres procédés au campêche. Les articles glacés se faisaient en notable quantité.

En vue de réaliser des économies dans la fabrication des différents articles qu'on produisait, je trouvais que le procédé au campêche, qui était employé plus ou moins modifié selon le cas, pour toutes les fabrications, tout en donnant de bons résultats, demandait beaucoup de temps et de travail pour exécuter toutes les opérations nécessaires.

Ayant étudié la question de près, je suis arrivé à remplacer le campêche, partout où il pouvait être substitué, par des colorants noirs directs ou substantifs et même diazotables, selon le cas. J'arrivai à ce résultat pratique et économique, dans quelques fabrications, au moyen des *noirs Columbia*, *oxydiamines*, etc., selon l'article.

Les résultats furent satisfaisants ; le prix de revient fut considérablement réduit et en même temps, dans plusieurs cas, les articles répondirent mieux à l'objet en vue, comme, par exemple, avec les velours.

Dans les calculs du prix de revient, on constata, il est vrai, que pour les drogues : mordants et campêche, le prix était inférieur, mais en calculant le temps du travail, le prix de la main-d'œuvre, vapeur, etc., la teinture avec colorants directs revenait finalement meilleur marché.

Pour les articles en question, la teinture du fond se faisait en un seul bain et en une seule opération, en introduisant les pièces encore écrues immédiatement dans le bain de teinture bouillant.

Le noir ainsi obtenu formait un fond assez intense pour y appliquer la couche d'apprêt. Pour ce dernier, c'est-à-dire pour la pâte d'apprêt, je me suis alors tenu à la pratique du vieux procédé, en employant le campêche et en maintenant la recette telle qu'elle était auparavant et sans aucun changement.

Les résultats industriels étaient bons et les articles furent acceptés et continuèrent à être produits pour la vente, sans difficulté et sans donner lieu à des réclamations.

Ceci posé, l'article de M. Montavon m'a un peu surpris, car il montre non seulement que le vieux procédé au campêche s'est maintenu assez largement, mais aussi qu'il est question de le faire revivre et de le réappliquer là où il avait été modifié ou abandonné complètement.

En admettant même que le campêche soit devenu bien meilleur marché dans ces derniers temps, il faut aussi considérer que les colorants substantifs noirs ont aussi diminué beaucoup, peut-être même d'une manière plus sensible que le campêche. Par exemple les *noirs Columbia*, *diamines directs* pour cotons, etc., se produisent maintenant en grandes quantités par de grandes installations industrielles, faites pour arriver à un minimum de prix de revient et, par conséquent, de prix de vente.

Il y a encore un autre point à considérer dans la méthode préconisée par M. Montavon, c'est le séchage à la hot-flue ; c'est une opération qui revient toujours assez cher. Il faut encore tenir compte des quatre opérations exigées par le procédé, savoir : imprégnation du mordant, foulardage, séchage à la hot-flue, passage en chaux avec lavage et finalement teinture.

Toutes ces opérations, quoique faites en grand et même à la continue, sont, dans leur ensemble, relativement coûteuses. La question, qui n'est pas tout à fait claire dans mon esprit, est de savoir si les bas prix des noirs directs et la simplicité de leur application, qui ne demande qu'une seule opération, ne présentent pas un avantage réel assez important pour dissuader les industriels d'avoir recours à un vieux procédé, qui coûte certainement plus cher, tout considéré.

Je parle naturellement des articles qui doivent seulement être teints en fond, puis être apprêtés avec des pâtes qui en changent l'aspect et la nuance ou le brillant, et où le calandrage à friction, ou le glaçage, etc., donne au tissu son aspect définitif requis.

Je conçois très bien que, dans quelques cas, la teinture en noir substantif ne puisse pas donner un noir assez intense ou assez nourri pour cer-

tains articles, qui doivent subir les opérations du beetelage ou autres opérations mécaniques. Celles-ci, en écrasant le tissu plus ou moins, font ressortir un ton grisâtre et diminuent l'intensité du noir; mais ceci n'est pas le cas pour les articles où le noir est seulement employé comme fond et où l'apparence définitive du tissu est due à l'apprêt et aux opérations du finissage.

Professeur A. SANSONE.

Berlin, janvier 1910.

*
* *

L'article de l'honorable et distingué professeur Sansone, mettant en cause M. Montavon, nous le lui avons soumis avant sa publication, pour qu'il pût y répondre, s'il le jugeait nécessaire. Voici ce qu'il nous a écrit :

REPONSE DE M. P. MONTAVON

Je vous remercie d'avoir bien voulu me communiquer l'article que M. le professeur A. Sansone vous a remis, pour être inséré en réponse à mon étude sur le noir au campêche parue dans le n° 156 de cette *Revue*.

Je m'estime très honoré que l'étude en question ait pu intéresser un homme de la notoriété de M. Sansone : aussi, est-ce avec la plus grande attention que j'ai lu les observations qu'elle lui a suggérées. Je regrette, toutefois, de ne pas avoir trouvé, dans sa réponse, les descriptions de procédés pratiques de ce qu'il appelle les méthodes actuelles et, surtout, des chiffres à comparer à ceux que j'ai publiés à l'appui de mon procédé.

C'est bien dommage que M. Sansone ait abandonné la pratique de cette industrie, pour se consacrer au professorat ; car il aurait pu se rendre compte des difficultés que l'on éprouve à faire accepter, par la clientèle, des articles qui ne sont pas absolument conformes à ceux dont elle a l'habitude. C'est ce qui oblige, bien souvent, les industriels à se montrer conservateurs des procédés éprouvés.

Mais, avant de répondre à ses observations, je voudrais rassurer M. Sansone sur la « puissante raison spéciale » que j'aurais à « faire revivre un vieux procédé ». Ce vieux procédé ne doit pas être si vieilli que cela, puisque non seulement il n'a jamais cessé d'être exploité dans de nombreuses teintureries, mais encore il en conquiert de nouvelles. La raison qui m'a déterminé à décrire ce procédé de teinture ? C'est de le faire connaître à beaucoup de collègues plus jeunes, à qui on n'apprend plus, dans certaines écoles de teinture, que l'historique des soi-disant vieilles méthodes. Dans les nombreux établissements où je fus appelé, j'eus l'occasion de connaître des jeunes chimistes qui, sur la foi de professeurs trop modernes, avaient commencé par taxer d'arriérés les teinturiers qui employaient les matières colorantes végétales. Il leur fallut l'insuccès de leurs méthodes plus nouvelles pour les faire revenir à une plus juste appréciation.

Je voudrais aussi persuader M. le professeur Sansone que je suis, tout comme lui, un fervent ami du progrès et que les couleurs nouvelles n'ont pas de propagateur plus zélé que son serviteur, dès qu'il est convaincu qu'elles offrent des avantages au moins égaux, à ceux des anciennes matières colorantes.

M. Sansone est dans le vrai lorsqu'il rappelle que la teinture et l'apprêt constituent deux opérations entièrement distinctes l'une de l'autre. Il aurait pu ajouter que le teinturier doit donner au tissu, la nuance demandée, et l'apprêteur, le fini exigé par le consommateur.

Comme toutes les règles, celle-ci admet des exceptions : ainsi les genres reliure, bougran, etc., ne demandent qu'un fond noir peu intense (un gris très foncé suffit), attendu que celui-ci se trouve couvert par une pâte d'apprêt suffisamment colorée. Certains genres de moires sont dans le même cas. J'ajouterai que, pour les articles précédents, on ne sèche pas le mordant de pyrolignite de fer. Après exprimage et un repos suffisant, le tissu imprégné de mordant, passe directement en chaux bouillante, au lavage et à la teinture. On supprime ainsi le séchage à la hote-flue ou à l'accrocheuse.

Mais là où je diffère complètement d'avis avec M. Sansone, c'est lorsque plus loin, il préconise, pour remplacer le noir au campêche dans ses différentes applications, un apprêt suffisamment coloré pour couvrir le manque d'intensité des noirs substantifs. Je trouve, en effet, que les difficultés pour produire des apprêts convenables, sont déjà assez sérieuses, sans que l'on cherche à compliquer cette opération en en colorant les préparations.

On sait que des tissus ainsi apprêtés déteignent par le frottement. Les articles employés dans la confection ne pourraient donc être apprêtés de la sorte. Mais, comme la plupart des apprêts noirs ont une tendance à grisailler sur le tissu, on est souvent obligé de les colorer légèrement. On se sert, dans ce cas, de couleurs qui ne peuvent en rien modifier le caractère de l'apprêt. Certaines préparations d'apprêts ne supporteraient pas, sans altération, le mode de coloration indiqué par M. Sansone.

Dans mon étude, j'ai énuméré les raisons principales qui font préférer le noir de campêche aux différents noirs directs. J'avais ainsi, en quelque sorte, répondu à l'avance à une partie des observations formulées par M. Sansone. Il me reste à les compléter en les appuyant sur une expérience faite en 1907, avec un lot de tissus croisés mesurant 2.000 mètres et pesant 226 kilogrammes :

Après des essais préalables pour comparer entre eux les noirs substantifs de différentes provenances, j'arrêtai mon choix, pour l'essai en grand, sur celui de ces produits qui m'avait paru le meilleur. Je teignis ces pièces à une nuance approchant de l'intensité du noir au campêche et je notais une

dépense en drogues de 88 p. 100 plus élevée que pour celui-ci. Ensuite je me rendis compte, d'après le nombre des passages en teinture et au lavage, que la production journalière d'un ouvrier serait de 2.500 mètres ; soit le 1/8 de la production de mon système continu avec neuf personnes (dont quatre gamins ou femmes moins payés). Autant dire que les dépenses de main-d'œuvre étaient égales des deux côtés. En ce qui concerne le chauffage des bains, la consommation de vapeur serait aussi à peu près égale ; mais il y avait le chauffage de la hote-flue ou de l'accrocheuse qui n'avait pas de compensation. Il fallut donc le porter tout entier en augmentation sur le noir au campêche, ou le diminuer sur les 88 p. 100 de majoration du noir direct. Malgré cela, la marge en faveur du « vieux procédé » était encore très considérable.

Il s'agissait ensuite de connaître le rendement de l'apprêt. Pour cela, une des pièces teintes en noir substantif fut traitée, pour apprêt glacé, avec d'autres, de même qualité, teintes en campêche. Une seconde pièce fut traitée de même, pour apprêt satiné. Ces pièces, présentées à différents clients, furent généralement jugées trop maigres de nuances, surtout la satinée, trop peu garnies et minces au toucher. Comparées à d'autres pièces d'égale longueur, le volume de ces deux pièces pliées était moindre et leur poids, de plus de 3 p. 100 plus faible. Je dus remonter tout le lot en campêche, pour le faire passer inaperçu.

Ce sont là des articles où le campêche est toujours employé. Ils sont restés de grande consommation dans tous les pays, même en Italie, où, avant, comme depuis l'époque que rappelle M. Sansone, j'ai eu à monter ces articles suivant les types classiques.

J'ajouterai quelques mots sur les nombreuses tentatives que j'ai faites pour rendre le noir au soufre d'une application régulière sur le tissu. J'y travaillai au début avec M. Vidal, à qui on doit la découverte de ce noir. Plus tard, j'essayai des produits modifiés par divers fabricants, sans réussir davantage à en faire un succédané du campêche. Des chimistes envoyés par les principaux producteurs de noir au soufre, ne réussirent pas mieux à assurer avec ce produit une nuance régulière et conforme. De sorte que son emploi, pour la teinture en pièces, est resté assez restreint.

Il me reste, pour finir, à donner quelques explications sur le séchage du mordant de pyrolignite de fer. J'aurais voulu résoudre ce problème d'une façon plus économique qu'avec les différents systèmes de séchage par l'air chaud. J'essayai même, après beaucoup d'autres, de les sécher sur cylindres à vapeur, à haute et à basse pression, avec et sans recouvrement, et toujours le résultat fut négatif : la nuance plus ou moins double-face et l'oxyde de fer ainsi fixé perdant de son pouvoir comme mordant, ne donnait qu'un noir maigre. Cette particularité est, d'ailleurs, connue depuis longtemps.

Cette réponse, un peu longue, m'aura du moins permis de compléter certaines parties du travail qui m'a valu les observations de l'honorable professeur A. Sansone. Qu'il veuille bien me permettre de l'en remercier. P. Montavon.

Paris, janvier 1910.

NUANCES COMBINÉES TEINTES SUR CUVE

(*Échantillons*, *n*os 28, 30, 32 *et* 34.)

Il est reconnu que, de tous les procédés de teinture grand teint, c'est la teinture sur cuve, effectuée dans de bonnes conditions, qui ménage le mieux la laine. Les autres procédés exigent une ébullition plus ou moins prolongée, qui agit toujours plus ou moins défavorablement sur l'élasticité, le brillant et la solidité de la fibre, ce qui amène une dépréciation de la qualité de la marchandise; au contraire, la laine teinte à une température modérée, sur cuve, conserve toutes les qualités de la laine blanche. Grâce à cette supériorité, la teinture sur cuve occuperait une place encore bien plus importante dans la teinture de la laine, si elle permettait d'obtenir un plus grand nombre de nuances. Il y a encore peu de temps, on ne disposait pour ce procédé que d'un seul colorant, le plus important de tous, il est vrai : l'indigo, et, pour obtenir des nuances autres que le bleu, il fallait avoir recours à un remontage, c'est-à-dire sacrifier, en grande partie, les avantages de la teinture sur cuve. La récente introduction, en teinture, sur laine de colorants à cuve autres que l'indigo, et la possibilité de les combiner, pour produire un grand nombre de nuances est donc un fait intéressant méritant d'être signalé.

Il n'est pas possible d'affirmer que tous les colorants pour cuves, connus jusqu'à présent, puissent ainsi se mélanger entre eux ; c'est toutefois le cas pour quatre couleurs récemment lancées par les *Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, à Noechst-en-Mein*, et qui sont : le *brun hélindone G*, le *rouge hélindone B*, l'*orangé hélindone R* et le *bleu hélindone 2 B*. Les propriétés de ces couleurs sont assez semblables pour qu'elles puissent être employées ensemble, dans une cuve unique. (Pour leur emploi, voir aux *Nouvelles Couleurs*, p. 54) ; pour leurs nuances, voir *Echantillons*, *n*os 27, 29, 31 et 33.)

Pour l'usage, on monte, avec les quatre colorants, des cuves-mères renfermant les quantités suivantes :

Eau	5 lit.
Huile turcone	100 gr.
Hydrosulfite concentré.	100 gr.
Soude caustiqué 40° B.	200 gr.
Colorant en pâte . . .	500 gr.

Pour l'*orangé* et le *brun*, on prend 1.000 gr., au lieu de 500 gr.

La réduction exige environ une demi-heure. Pour constater si les cuves-mères sont au point, on y trempe une plaque de verre, et on observe la couleur du liquide qui y adhère :

Avec l'*orangé hélindone R pâte*, elle doit être olive clair, et virer assez rapidement à l'orangé ;

Avec le *rouge hélindone B pâte*, elle doit être jaune olive, et rougir lentement ;

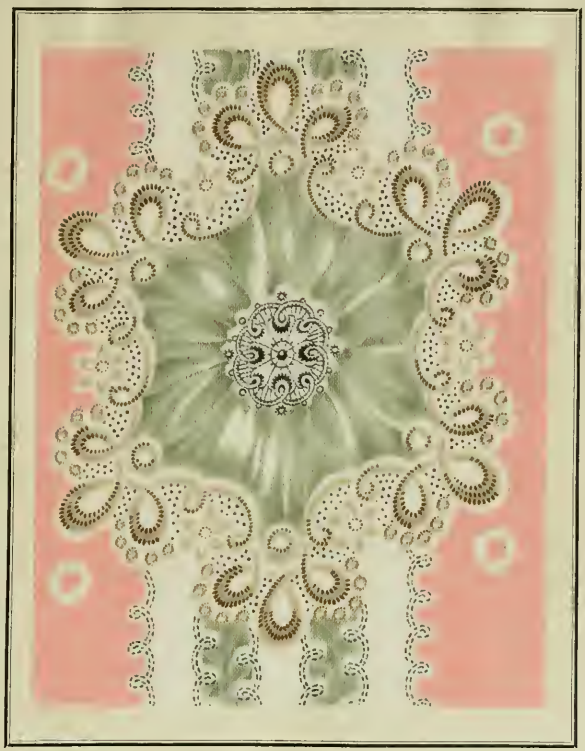
Avec le *bleu hélindone 2 B pâte*, elle doit être jaune rougeâtre, et verdir immédiatement, puis bleuir ;

Avec le *brun hélindone G pâte*, elle doit être brun jaunâtre, et rougir lentement.

Pour les nuances claires, dans une cuve de teinture renfermant 3.000 litres, on met :

1 kg. 500 colle forte;
1.500 centimètres cubes ammoniaque ;
1.000-1.500 grammes hydrosulfite concentré en poudre

et on ajoute la quantité voulue des quatre cuves-mères. Pour les nuances foncées, il est inutile, le plus souvent, d'ajouter de l'ammoniaque et de l'hydrosulfite, seule la colle forte est nécessaire. On teint à une température de 60°-65° C., sur une cuve à panier munie de rouleaux exprimeurs, semblable à celles employées pour l'indigo. Pour arriver à une oxydation complète, on place la laine chaude, telle qu'elle sort des rouleaux exprimeurs, dans des boîtes ou des paniers, et on l'y abandonne pendant une demi-heure. La laine ne doit pas se refroidir avant l'oxydation de la couleur, car la solidité de la teinture en souffre. On termine par un acidage tiède, avec 2 p. 100 d'acide acétique.



N° 1. — Rose à l'alizarine et rentrures sur tissu non huilé.

La teinture d'après échantillon, est tout aussi facile que dans le procédé de teinture habituel, sur bain acide, et la modification de la nuance, pour la rendre conforme à l'échantillon, offre moins de difficultés que dans la teinture sur mordant ou avec développement subséquent. Pour les nuances fréquemment employées, il est indiqué de conserver les bains, et de teindre en une passe unique. Il faut, dans ce cas, tenir compte qu'il reste un peu plus de rouge

N° 2. — Rouge vapeur; blanc réserve ; mattage rosé.

N° 3. — Rouge et rose vapeur, sur tissu non huilé.

et de bleu, dans le bain, que de brun et d'orangé.

Pour les nuances non courantes, il est préférable de préparer, chaque fois, un bain frais et de teindre en deux passes pour mieux l'épuiser, ce qui, comme autre avantage, facilite sensiblement la teinture à l'échantillon. On peut d'ailleurs nuancer aussi dans une passe unique; il suffit de prendre un peu de liquide de la cuve-mère et de le diluer avec le liquide de la cuve de teinture, et de verser le tout lentement, en manœuvrant vivement la laine pendant ce temps.

Les nuances combinées, teintes sur cuve, sont solides au lavage, au foulon, au décatissage sec ou humide, à la lumière, bref au finissage et à l'usage, et ne le cèdent en rien aux teintures grand teint actuellement en usage. Elles ont, en outre, sur beaucoup de celles-ci, le grand avantage d'être insensibles aux acides, ce qui leur permet de supporter l'épaillage à l'acide sulfurique, et de les employer pour articles foulés à l'acide, tels que les chapeaux.

Les quatre échantillons n°s 28, 30, 32, 34, ont été teints par le procédé décrit ci-dessus, en employant, sur vieux bains, les proportions suivantes :

N° 30 *Beige* obtenu sur cuve avec couleur hélindone.

6.000 grammes brun hélindone G pâte.
105 grammes rouge hélindone BB pâte.
210 grammes bleu hélindone BB pâte.

N° 34 *Bleu* obtenu sur cuve avec couleur hélindone.

2.100 grammes bleu hélindone BB pâte.
2.100 grammes brun hélindone G pâte.

N° 28 *Rouge* obtenu sur cuve avec couleur hélindone.

4.200 grammes rouge hélindone B pâte.
42.00 grammes orangé hélindone R pâte.

N° 32 *Gris* obtenu sur cuve avec couleur hélindone.

3.600 grammes brun hélindone G pâte.
240 grammes rouge hélindone B pâte.
600 grammes bleu hélindone BB pâte.

Les poids ci-dessus s'entendent pour 30 kilogrammes de laine.

ROUGE ET ROSE A L'ALIZARINE SUR TISSU NON HUILÉ

Deuxième article (*Échantillons*, *n^os* 1, 2, *et* 3, page 37).

Dans le numéro 156 du 1er décembre 1909 de cette *Revue*, p. 345, nous avons appelé l'attention de nos lecteurs sur une nouvelle méthode d'impression du rouge et rose à l'alizarine sur tissu non huilé. Cette méthode, due, en principe, à M. Tiegerstedt, qui indiqua, le 13 novembre 1907, à la maison Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, à Hoechst, l'emploi des produits de condensation de l'aldéhyde formique avec certains acides gras pour l'impression de l'alizarine, a été élaborée dans les laboratoires de la dite maison. Le produit mis en vente sous la désignation *lizarol D conc.* est obtenu par l'action de l'aldéhyde formique sur l'acide ricinique en présence d'acide sulfurique, D. R. P. A. F. 25498, 12 mai 1908, et B. F. 400738, voir R. G. M. C, t. **13**, 1909, p. 341, et instances de brevet dans les autres pays.

Le *lizarol D conc.* est insoluble dans l'eau, mais il s'émulsionne bien avec les épaississants. Il ne réagit pas à froid avec les mordants, il ne se forme donc pas de laque dans les couleurs d'impression, et se conserve indéfiniment, ce qui constitue un grand avantage sur les couleurs contenant de l'huile pour rouge ou des dérivés de cette huile. La laque se forme seulement au vaporisage, elle est tout aussi belle et aussi vive que celle obtenue par l'ancien procédé, et elle est non moins solide.

Les légendes des quatre échantillons illustrant notre premier article ont été faussées par une erreur d'impression, elles sont à rectifier comme suit :

N° 179 Rose à l'alizarine sur tissu *huilé*.
N° 180 Rose à l'alizarine sur tissu *non huilé*.
N° 181 Rouge à l'alizarine sur tissu *huilé*.
N° 182 Rouge à l'alizarine sur tissu *non huilé*.

Les deux échantillons du haut sont donc imprimés par l'ancien procédé avec huilage préalable, tandis que les deux du bas sont imprimés par le nouveau procédé, avec addition de *lizarol D conc.* à la couleur d'impression. Leur aspect démontre bien que la couleur ainsi obtenu est toute aussi belle et tout aussi vive que celle de l'ancien procédé. Nous pouvons ajouter tout aussi solide, car des essais comparatifs très minutieux exécutés dans ce sens ont pleinement confirmé ce fait.

Quelques légères modifications ont encore été apportées à la formule d'impression du rose. Voici une nouvelle recette, qui remplace, avec avantage, celle donnée page 226 du n° 156 de cette *Revue* :

Rose-vapeur.

500 grammes	Épaississant pour rose.
15 —	*Lizarol D conc.*
250 —	Solution d'*alizarine* 1 : 50.
15 —	Sulfocyanure d'alumine 12° B.
2 gr. 5	Acétate de chaux à 8° B.
217 gr. 5	Eau.
1 kilogr.	

Épaississant pour rose.

1.550 grammes	Amidon de blé.
3.800 —	Eau.
2.650 —	Adragante 60 : 1.000.
2.000 —	Acide acétique à 6° B.
10 kilogr.	Faire bouillir 10 minutes et refroidir.

Solution d'alizarine.

20 grammes	*Alizarine DIB pâte 20 p. 100.*
200 —	Glycérine.
770 —	Eau. Ajouter peu à peu :
10 —	Ammoniaque à 25 p. 100
1 kilogr.	

Enfin il convient d'ajouter que, contrairement à

ce qui a été dit dans notre premier article, page 346, 1re colonne, 3 et 4 avant-dernières lignes, il n'est pas indispensable de vaporiser au grand vaporisage continu ; la cuve à vaporiser peut parfaitement être employée, à la seule condition de passer préalablement au mather-platt, pour éliminer les vapeurs acides dégagées par le rhodanure d'alumine au début du vaporisage.

Nous pouvons aujourd'hui présenter, à nos lecteurs, trois échantillons prélevés sur des pièces fabriquées en grand par le procédé au *lizarol*, et qui montrent les principaux genres d'impression du rouge et du rose à l'alizarine, et en même temps l'excellence des résultats obtenus.

Paris, janvier 1910.

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE SCHIFF ET DE LA MATIÈRE COLORANTE A LAQUELLE ELLE DONNE NAISSANCE

Par H. DAMIANOVICH (1).

(*Troisième Article*).

Discussion de la formule proposée par Julio Schmidlin. — Le principal objectif poursuivi par Schmidlin fut de trouver une pleine confirmation expérimentale de la théorie quinonique, et de déterminer, en même temps, la constitution des sels de rosaniline par une étude des dérivés incolores polyacides et polyammoniacaux.

Le résultat de ses premières investigations a été publié dans le *Compte rendu de l'Académie des sciences de Paris*, en 1904, en une série de notes, et plus tard, avec les expériences détaillées, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, en février 1906.

Comme les conclusions et expériences fondamentales se trouvaient dans les premières notes, nous n'avons pas cru nécessaire d'attendre les détails, pour formuler quelques observations théoriques relativement à cette nouvelle interprétation de la constitution des sels de rosaniline.

La communication de Schmidlin parue en 1906, deux ans après les premières, n'a pas modifié le sens des observations que nous avions faites : nous avons dû seulement changer quelques considérations de détail, peu importantes.

Dans notre première publication, après avoir indiqué l'objet des investigations de Schmidlin, nous avions demandé comment cet auteur avait pu déterminer la composition centésimale de l'octochlorhydrate, étant donné qu'il se formait à la température de l'air liquide, et qu'à la température ordinaire, il survenait une dissociation complète. Vraiment nous avions fait cette demande par suite des conditions spéciales et difficiles dans lesquelles se plaçait Schmidlin pour déterminer le maximum d'absorption de l'acide chlorhydrique. Mais il a dû résoudre cette difficulté, car, dans son dernier mémoire, il donne le dosage du chlore correspondant audit octochlorhydrate.

Après, il étudie les phénomènes de dissociation dus aux composés chlorhydriques additionnels, et démontre l'existence de l'heptachlorhydrate nécessaire à la démonstration de sa formule.

Précédemment, nous demandions si Schmidlin pouvait déterminer la composition centésimale dudit heptachlorhydrate, sans avoir séparé les espèces chimiques intermédiaires entre le tri et l'octochlorhydrate. A première vue, cette question pourrait paraître dépourvue de sens commun, puisque, n'ayant pas isolé le composé, il n'était pas possible de supposer que l'analyse centésimale fût possible; mais il n'était pas tout à fait impossible d'imaginer un moyen indirect, basé sur le dosage de chlore avant et après l'absorption, pour assigner audit composé la composition prévue par la théorie. C'est avec cette idée que nous avons formulé la demande et aussi pour nous convaincre jusqu'à quel point ledit auteur considérait comme effective la formation des composés intermédiaires entre le tri et l'octochlorhydrate.

Cette question reste suffisamment éclaircie.

Certes, Schmidlin non seulement n'a pas pu déterminer la composition centésimale de l'heptachlorhydrate, mais une des analyses effectuée par lui-même a donné la composition de l'*octochlorhydrate*, lequel ne peut être interprété par sa théorie ni par celle de Rosenstiehl, si l'on considère le gaz chlorhydrique comme vraiment ajouté à la constitution moléculaire de la fuchsine.

Cependant, il admet l'existence de l'heptachlorhydrate, qui est celui qui peut expliquer sa formule, et il l'admet, ainsi que nous l'avons vu, par un enchaînement d'hypothèses sans aucune base solide.

Il est certain, ainsi qu'il l'affirme, qu'une partie du HCl entre dans le trichlorhydrate, sous forme de dissolution solide, *mais il ne prouve pas d'une façon précise que la partie dissoute* corresponde à une molécule. Ses expériences thermo-chimiques nous font même connaître un fait curieux, celui d'un dégagement beaucoup moindre de chaleur au moment où se produit l'absorption correspondante à la molécule, comparée à celle développée au moment de l'absorption de la deuxième molécule supposée. Mais ceci ne nous autorise pas à affirmer qu'il y a seulement une molécule qui entre à l'état de dissolution solide. Avec cette supposition, nous pouvons essayer d'interpréter ce phénomène thermochimique, ce qui ne revient pas à supposer que l'expérience thermochimique démontre l'existence d'une molécule de HCl à l'état de dissolution solide.

En outre, Schmidlin arrive à la conception de l'heptachlorhydrate par une série d'hypothèses relatives à l'expérience de composés intermédiaires,

(1) *R. G. M. C.*, 1909, p. 353, et 1910, p. 6.

ce qu'il eût dû démontrer d'une façon fondamentale, au lieu de se baser seulement sur les variations de coloration, lesquelles se produisent d'une façon insensible et par conséquent se prêtent à des erreurs importantes.

Arrivé à cette période de complication, Schmidlin, au lieu de résoudre le problème de l'existence de l'heptachlorhydrate, établit d'autres problèmes dépendant de celui-là.

En résumé, les mêmes considérations logiques qu'il donne l'amènent à démontrer l'existence de *trois corps*, au lieu d'un, ainsi qu'il le fallait pour son hypothèse primitive. La logique, appliquée de cette façon, ne peut pas produire de résultats positifs.

Pour les conclusions tirées par l'auteur, l'étude des chlorhydrates de rosotoluidine et de rosotritoluidine, voir *Annales de chimie et physique*, p. 220.

Ces expériences nous démontrent, encore une fois, que les phénomènes de décoloration des matières colorantes du groupe de la fuchsine, provoqués par l'absorption du gaz chlorhydrique sec, à basse température, ne suivent pas une règle précise, qui puisse nous servir de base pour pouvoir formuler une interprétation suffisante qui indique le sens de la loi générale qui gouverne la coloration.

En plus, le maximum d'absorption de HCl correspond, d'après Schmidlin, à huit molécules à la température de — 70° C.; ici, la seule chose certaine est que le colorant se décolore complètement lorsqu'il absorbe sept molécules en plus de celles qu'il contenait comme monochlorhydrate, mais on ne peut en déduire que cette absorption soit purement chimique, puisque les phénomènes physiques et physico-chimiques de dissolution du gaz chlorhydrique s'effectuent aussi, dans les mêmes conditions, ainsi qu'il l'admet pour une seule molécule.

Ces observations et celles qui suivent sont dues aux nombreuses irrégularités que Schmidlin même remarque dans ses expériences, et aussi à ce que cet auteur ne s'est pas assuré si la fuchsine continue l'absorption de l'acide chlorhydrique après sa décoloration, et lorsque la température devient plus basse.

Il est très probable, en effet, qu'en faisant descendre la température à — 120° C. par exemple, la fuchsine continuerait à absorber HCl, comme le fait le charbon de bois; on sait bien que, dans ce dernier cas, on ne peut pas invoquer une fixation atomique de l'acide. On attribue ce phénomène à une dissolution ou absorption physique, et il ne serait pas absurde de supposer une action physique analogue dans l'absorption du gaz chlorhydrique par le colorant fuchsine.

Nous trouvons plusieurs exemples dans lesquels la variation de coloration est le résultat d'une action purement physique. L'iode est violet dans le chloroforme et le sulfure de carbone, et jaune rougeâtre dans l'eau et l'alcool; l'indigo dissous dans la *paraffine* fondue est rouge, il est bleu dissous dans l'eau ou l'alcool. Dans ces deux cas se produit le phénomène curieux qu'un des dissolvants se colore avec une teinte pareille à la vapeur de la substance; les vapeurs d'iode et d'indigo sont respectivement violette et rouge, et les solutions d'iode dans le sulfure de carbone et d'indigo dans la paraffine sont respectivement violettes et rouges.

Pourrait-on invoquer ici une action chimique des dissolvants? Incontestablement non, car la chimie actuelle démontre que la paraffine n'agit pas chimiquement sur l'indigo et que l'alcool ne se fixe pas atomiquement sur l'iode. Ce sont simplement des cas de dissolution physique, où n'interviennent en rien les valences.

Nous pouvons supposer alors que l'acide chlorhydrique exerce son action sur la fuchsine, en la faisant changer de couleur, d'une part, par la dissolution solide qu'il forme avec elle et, d'autre part, par la fixation chimique de trois molécules sur *les trois aminogènes basiques* du monochlorhydrate, ainsi que le soutient Rosenstiehl, en admettant, comme effective, la formation du tétrachlorhydrate. Il est préférable d'admettre cette hypothèse, au lieu de compliquer la structure moléculaire de la fuchsine comme l'a fait Schmidlin, en imaginant une série de liaisons triazino-quinoniques qui disparaissent au moment même de l'action chimique, et en supposant, comme exacte, l'existence de composés avec des groupes du cyclo-hexane non saturés. En résumé, cet auteur, en plus des complications précédentes, suppose, sans aucune règle fixe, que N passe rapidement de trivalent à pentavalent et vice versa, ou bien qu'il va former partie des liaisons triazino-quinoniques, qui ne font que compliquer l'interprétation des métamorphoses des sels de rosaniline; il arrive même à affirmer que, par suite de l'action de l'acide chlorhydrique, *un des noyaux de la fuchsine, qui avait la même valeur que les deux autres dans la base génératrice*, la rosaniline, devient complètement distinct en passant à l'état quinonique, puis cyclohexanique.

C'est de cette façon que Schmidlin arrive à placer *un seul des noyaux benzéniques de la fuchsine* dans des conditions exceptionnelles d'instabilité telle que l'eau est capable de le transformer, par hydratation en noyau de cyclohexane sans saturation, lorsqu'elle agit en présence d'un acide léger.

Examinons maintenant les expériences fondamentales sur lesquelles se base Schmidlin pour démontrer l'hydratation de la fuchsine et la transformation d'un des noyaux benzéniques, dans la rosaniline, en noyaux cyclohexanes par l'addition de quatre molécules d'eau.

Schmidlin, après avoir donné une légère idée des composés additionnels tétraoxycyclohexanerosaniline, décrit leur préparation et quelques-unes de leurs propriétés. (Voir *Annales de chimie*, p. 227.)

Ayant ainsi démontré l'existence de composés additionnels du cyclohexane renfermant quatre molécules d'eau, Schmidlin essaie ensuite d'interpréter les phénomènes de dissolution des rosanilines dans les acides, qui, d'après ses expériences thermochimiques, doivent comporter deux phases consécutives.

On remarquera la complication à laquelle arrive Schmidlin avec sa formule. Il est obligé d'admettre que, par la simple action d'un acide dissous, un des noyaux aminophénylés, semblable aux deux autres, dans la base rosaniline, se détruit complètement, en passant d'abord par la série du cyclohexane sans saturation, puis à la forme quinonique.

Le passage à la forme quinoïde est très forcé dans ce cas, car il faut supposer *que seulement un des noyaux benzéniques pourrait être détruit par l'action d'un acide dissous*. En tout cas, il serait plus logique d'admettre *que les trois noyaux se détruisent également*, puisqu'ils sont équivalents dans la base génératrice.

Mais ceci ne peut pas être admis non plus, si l'on considère *que, dans la chimie organique*, il n'existe aucun cas, où un noyau *benzénique subisse pareille transformation sous l'action d'un acide faible*, comme l'acide acétique.

Aucune des considérations que fait Schmidlin (comme l'existence de chaînes triaziniques, des propriétés exceptionnelles mal attribuées, etc.) n'a de valeur suffisante, pour nous faire accepter une transformation pareille du noyau benzénique, qui n'a jamais été observée dans les nombreux faits étudiés dans la chimie des composés cycliques.

D'ailleurs, Schmidlin même, avec l'espoir d'obtenir des dérivés de l'hexahydro-benzène semblables aux composés additionnels des sels de rosaniline, soumet la quinone à l'action du gaz chlorhydrique à la température de l'air liquide, et obtient un composé blanc, qui contient la même quantité de chlore que celle contenue dans le composé obtenu directement, par l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur la quinone ordinaire.

En résumé, Schmidlin admet l'hypothèse de la destruction d'un des noyaux benzéniques par l'action d'un acide faible, et complique l'interprétation dudit phénomène, en supposant de nombreuses variations de liaisons complètement arbitraires, et en admettant la neutralisation de l'oxydrile, qui communique, à la rosaniline, les propriétés d'une base forte.

Or, nous avons déjà vu que Rosenstiehl simplifie tellement l'interprétation de cette réaction, qu'il arrive à la placer dans la catégorie des actions les plus simples de la chimie.

En outre, l'existence de l'heptachlorhydrate de Schmidlin peut être mise en doute, pour les raisons suivantes:

1° Parce que la composition centésimale obtenue par cet auteur correspond à un octochlorhydrate; 2° parce que ses expériences de dissociation n'ont révélé aucun composé défini intermédiaire entre le trichlorhydrate et l'octochlorhydrate; 3° parce qu'il se voit obligé d'admettre l'existence d'une série de corps intermédiaires également hypothétiques, pour fonder l'existence de l'heptachlorhydrate. Cependant, il est curieux de voir ce que dit Schmidlin, relativement à la constitution *dudit composé*. (Voir *Revue générale des matières colorantes*, p. 233, 1904, et *Comptes rendus*, *loc. cit.*).

Quant à la façon dont l'auteur représente l'équation relative à l'absorption des quatre molécules de NH^3, on peut lui faire les mêmes objections que celles faites à propos des dérivés d'addition, obtenus par l'action du gaz chlorhydrique, à la température de l'air liquide, sur la fuchsine.

En effet, les expériences thermochimiques révèlent l'absorption d'une quantité de gaz ammoniac à la température de — 23° C., correspondant à quatre molécules, et la transformation de la fuchsine en un corps blanc. Mais ces expériences ne démontrent pas que ledit produit soit une espèce chimique définie, produite par la fixation atomique des quatre molécules dans l'édifice moléculaire de la fuchsine.

Prud'homme et Rabaut (1) considèrent la fixation de 2 NH^3 par la fuchsine, comme une *combinaison moléculaire*, pareille à celles que forment certains sels, comme le Cl^2Zn dans des conditions analogues.

Cette absorption du gaz ammoniac est très énergique dans le cas du charbon végétal. On sait aussi que ce dernier peut absorber ainsi une forte quantité d'acides gazeux, sans réaction chimique.

Il existe même un rapport entre la solubilité dans l'eau des gaz et leur absorption par le charbon. Les gaz les plus solubles sont ceux qui sont absorbés en plus grande quantité par le charbon. L'analogie entre ces deux catégories de phénomènes devient encore plus remarquable si nous tenons compte des deux faits suivants: *a*) l'absorption est d'autant plus grande que la température est plus basse et la pression plus forte; *b*) le gaz absorbé par le charbon s'élimine en partie à 100° C.; mais, pour le chasser entièrement, il faut élever la température jusqu'au rouge.

Dans les conditions dans lesquelles Schmidlin s'est placé, il n'est pas impossible qu'il ait pris, pour une combinaison, ce qui peut être une absorption physique ou dissolution solide, ainsi qu'il l'admet pour *une seule molécule* de gaz chlorhydrique, dans le cas des dérivés additionnels correspondants.

Un autre détail, dont il faut tenir compte, est que le gaz ammoniac a la propriété de former des solutions solides à basse température, comme c'est le cas avec le strontium. Ce métal (1), soumis à l'action du gaz ammoniac à la température de — 70° C., s'altère visiblement en prenant une teinte rouge, et au bout de quelque temps se transforme en une pâte bleue, laquelle se liquéfie sous l'action persistante du gaz. Si l'on fait le vide dans cette solution, les mêmes phénomènes se produisent, mais dans un sens inverse, et on arrive à régénérer le strontium métallique. Le composé solide rouge mis dans le vide dégage de l'ammoniac et de l'hydrogène, et laisse, comme résidu, une poudre blanche. D'après Roederer, cette dernière est un

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1893, p. 710.

amide de strontium Sr $(NH^2)^2$ et le composé rouge est une *solution solide* de strontium ammonium et ammoniac. Le protoxyde de nitrogène décolore la solution de strontium ammonium, donnant un composé Sr $(NO^2)^2$. Le césium, le rubidium, le calcium et le baryum dissolvent de la même façon le gaz ammoniac à la basse température produite par l'air liquide, et donnent des solutions et des colorations distinctes.

Schmidlin avait observé plusieurs fois la production de solutions solides, lorsque le gaz ammoniac et le gaz chlorhydrique agissent sur les matières colorantes à basse température.

Le sel d'hexaméthylrosaniline a tendance à se liquéfier avec le gaz chlorhydrique; par contre, le sel de rosaniline, après s'être décoloré par l'absorption d'une quantité de gaz ammoniac égale à trois molécules, se liquéfie si ce dernier continue à agir sur lui, à la température de — 15° C.

Le vert malachite rentre facilement en dissolution, par l'action relativement faible de gaz chlorhydrique.

Il est probable que le cas d'absorption remarqué par Schmidlin sur la fuchsine à basse température, est dû en partie à un phénomène physico-chimique de dissolution solide, et en partie à la formation des combinaisons appelées moléculaires, ainsi que le supposent Prud'homme et Rabaut, dans lesquelles il n'est pas possible de faire intervenir les valences telles qu'elles sont conçues par la chimie de nos jours. En admettant, par exemple, la trivalence de l'or, il n'est pas possible d'expliquer ni la fixation de douze molécules de gaz ammoniac par le chlorure d'or à la température de — 28° C., ni la différence entre les quantités d'ammoniac que fixent respectivement le chlorure et l'iodure d'or à la même température (— 28° C.) et qui correspondent à *douze molécules* pour le premier et à *six molécules* pour le deuxième.

Aux deux catégories de composés d'addition incolores ci-dessus indiquées, Schmidlin ajoute, comme nous l'avons vu, ceux qui sont produits par la fixation d'une quantité d'eau équivalente à quatre molécules, et qu'il fixe à l'édifice moléculaire de la fuchsine, en modifiant un des *noyaux* benzéniques, qui deviendrait différent des deux autres.

En résumé, cet auteur attribue à *un seul* des trois noyaux équivalents de la rosaniline, des propriétés exceptionnelles, qui leur permettent de représenter les composés incolores obtenus par l'action du gaz chlorhydrique et du gaz ammoniac, à basse température et par hydratation à la température ordinaire.

Schmidlin de ces expériences tire des conclusions d'ordre général. (Voir *Revue générale des matières colorantes*, 1904, p. 326.)

Nous avons vu comment Nieztki défend sa modification de la formule de Fischer, préférant l'avantage d'ordre typographique aux autres, qu'il a omis de mentionner. Un avantage d'ordre typographique ne présente pas de valeur scientifique, et cependant Nieztki l'invoque comme un raisonnement décisif.

D'autre part, en disant « qu'il ne considère pas sa manière de formuler comme distincte de celle de Fischer », il commet une erreur, car il n'est pas possible de comparer le noyau fondamental de sa formule, qui contient les *quatre doubles liaisons* aliphatiques qui servent de base à la théorie de Schmidlin, avec celui de la formule Fischer, qui contient *trois doubles liaisons aromatiques* pareilles à celles de la théorie de Rosenstiehl, et qui ne sont pas admises par Schmidlin. Il y a lieu d'admettre que l'hypothèse fondamentale, sur laquelle s'appuie ce dernier, est insoutenable, puisque aussi bien Fischer que Rosenstiehl admettent les doubles liaisons aromatiques dans les trois noyaux, et aussi parce que le dernier de ces auteurs a démontré, à plusieurs reprises, que les trois noyaux amino-phénylés exercent les mêmes fonctions aussi bien dans la base rosaniline que les sels ou fuchsines.

En outre, l'expérience, comme la logique, nous portent, d'après notre façon de voir, à ne pas admettre les transformations compliquées que Schmidlin estime avoir démontrées d'une manière définitive. L'expérience, parce qu'il n'a pas prouvé clairement que les molécules de NH^3, HCl et H^2O adhèrent chimiquement au groupement moléculaire de la fuchsine, et parce que, dans le cas du dérivé d'addition chlorhydrique, l'analyse lui a révélé la composition centésimale de l'octochlorhydrate et non celle de l'heptachlorhydrate, et que la tension de dissociation ne lui a pas démontré l'existence d'espèces chimiques intermédiaires entre le tri et l'octochlorhydrate. La logique ne nous amène pas non plus, à admettre les précédentes interprétations de Schmidlin, d'abord parce que la chimie des composés cycliques n'a pas encore prouvé de semblables transformations du noyau benzénique par la simple action de NH^3, HCl ou de l'hydratation, et si cet auteur est le premier à les faire remarquer, il n'est pas possible de les accepter définitivement, jusqu'à ce qu'elles ne soient prouvées par des expériences plus exactes ; et ensuite parce que cela n'a aucun fondement scientifique de supposer *qu'un seul des noyaux* équivalents dans la rosaniline génératrice, soit détruit d'une façon semblable.

Si on vérifie, dans d'autres cas, la destruction du noyau benzénique soumis à des actions identiques, il faudrait admettre plutôt que les *trois noyaux de la rosaniline* se détruisent également. Mais alors la valence du carbone ne suffirait plus, et ceci explique que Schmidlin ait choisi *un seul des noyaux pour le sacrifier* et permettre son interprétation quinonique.

Ceci est le résumé de la base fondamentale sur laquelle s'appuie Schmidlin pour établir sa formule et pour défendre, avec autant d'acharnement, celle de Fischer-Nieztki, allant jusqu'à dire : *Si cette formule n'était pas encore connue, il faudrait la créer* ; tandis que celle de Rosenstiehl *ne figure pas dans la discussion*. Par toutes les considérations qui précèdent et par d'autres que nous verrons ci-après, nous estimons, par contre, que la

formule de ce dernier présente des avantages qui ne sont aucunement arbitraires, comme celles qui admettent, à priori, l'existence des doubles liaisons pour le nitrogène, et qui ne font que compliquer beaucoup l'interprétation des métamorphoses des sels de rosaniline, ni comme celle considérée par Nieztki, qui ne vaut pas la peine d'entrer en ligne de compte, dans une discussion scientifique.

Bien au contraire, la valeur de la formule de Rosenstiehl est due à ce qu'elle a été tirée des faits et qu'une fois établie sur des bases solides, on remarqua qu'elle *prévoyait la formation de nouveaux composés jusqu'alors inconnus, que plus tard l'auteur, par un travail assidu*, arrivait à constater leur existence.

Nous allons essayer d'interpréter au moyen de la formule triazinique de Schmidlin, en tenant compte de ses conclusions générales, les diverses transformations dont nous avons déjà parlé :

1° Transformation du sel en leuco-aniline ;
2° La transformation en dérivé diazoïque ;
3° La formation de la base rosaniline.

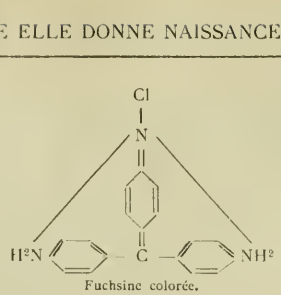
1° *Transformation du sel en leuco-aniline.* — Les solutions des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite, traitées à chaud par la poudre de zinc, en présence d'un acide (HCl par exemple) se réduisent complètement. Le liquide en résultant est incolore et ne se recolore pas par l'exposition à l'air ; par contre, le bioxyde de plomb redonne la couleur, c'est-à-dire transforme la leucobase incolore en véritable colorant. Si la réduction s'effectue à froid et rapidement, la solution, incolore au moment d'être filtrée, devient déjà légèrement colorée. Une ébullition pendant quelques minutes produit une recoloration, qui atteint une intensité à peu près égale à la moitie de l'intensité primitive (1).

Schmidlin n'a pas encore expliqué, avec sa formule, ce phénomène de décoloration résultant de la réduction de la matière colorante. Nous essaierons de le faire, en nous basant sur ses conclusions générales.

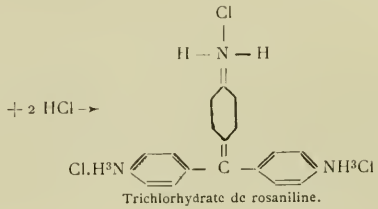
Cet auteur suppose que la chaîne triazinique se détruit ou s'ouvre facilement, sous l'action des acides, pour former des sels triacides, qui conservent encore le noyau quinonique.

Mais la chaîne triazinique cassée, ce noyau perd sa stabilité et fait valoir ses quatre doubles liaisons aliphatiques, pour fixer huit éléments monovalents, tels que Cl, H, OH, NH^2, et former des dérivés *cyclohexanerosaniline* incolores. Comme la réduction se produit sur un mono acide (HCl, par exemple) et comme l'hydrogène est l'élément saturant par excellence, nous devons admettre que la réaction s'effectue de la manière suivante :

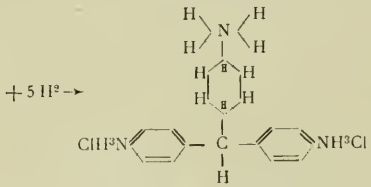
(1) Prud'homme, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, p. 376, 1897.



Fuchsine colorée.



Trichlorhydrate de rosaniline.



Dérivé hydrogène du cyclohexane incolore.

Nous remarquons ici que 3 H^2 sont utilisés pour remplacer le Cl du monochlorhydrate, en même temps que 4 H^2 saturent les quatre doubles liaisons aliphatiques, c'est-à-dire que nous arriverons à un dichlorhydrate d'une leucoaniline $C^{19}H^{27}N^3$ *avec huit atomes en plus d'hydrogène*, ce qui ne concorde pas avec la vraie formule $C^{19}H^{19}N^3$, qui est acceptée, même par les partisans de la théorie des doubles liaisons. L'admettre serait donc *aller contre* les faits et contre la logique, qui cherche à expliquer fidèlement et simplement.

Si la réaction s'effectuait en transformant *un des noyaux* en chaîne fermée du *cyclohexane*, comment expliquer avec la formule Schmidlin la recoloration du leucodérivé par la simple ébullition en présence de l'oxygène de l'air, si facile à expliquer avec la formule de Rosenstiehl ?

Pour répondre avec la formule Schmidlin, il faut prouver qu'une chaîne fermée d'hydrocyclohexane peut être transformée en noyau quinonique par simple oxydation à l'air libre et qu'il y a ensuite rétablissement de la *chaîne triazinique* et du *noyau quinonique tels qu'ils se trouvaient dans la fuchsine primitive.*

L'interprétation est au contraire très simple avec la formule de Rosenstiehl.

$$\underset{-}{ClC} \equiv (C^6H^4NH^2)^3 \underset{+}{+} H^2 = HCl \underset{+}{+} H.C \equiv [C^6H^4NH^2]^5 \underset{+}{}$$

Suivant Prud'homme (*loc. cit.*), la recoloration est due à une réoxydation ou à une perte d'hydrogène, et peut être interprétée d'une manière très

simple. L'hydrogène naissant réduit profondément une partie de la matière colorante, en la transformant à l'état de leucobase.

Mais, sur une autre partie du même colorant, se fixent deux atomes dans les groupes NH^2 pour donner des composés incolores pareils à ceux que Rosenstiehl obtient par l'action des acides minéraux.

La parafuchsine, par exemple, la leucobase et le nouveau leuco-dérivé seraient :

$$Cl.C \equiv (C^6H^4NH^2)^3 \quad HC. \equiv [C^6H^4NH^2]^3$$
$$Cl.C \equiv [C^6H^4NH^4]^3$$

On conçoit alors que la solution, abandonnée au contact de l'air, n'arrive pas, après recoloration, à une intensité égale à celle qu'elle prend par ébullition. (Voir Prud'homme, *Bulletin de la Société chimique*, p. 376, 1897.)

Lorsque la réduction est complète, ce qui arrive quand on opère à chaud, la recoloration s'obtient par l'action du bioxyde de plomb.

2° *Transformation en dérivé diazoïque.* — La fuchsine se diazote facilement par l'acide nitreux en présence de l'acide chlorhydrique, et donne lieu à la formation d'une base diazoïque. Cette base possède la propriété de s'unir avec les corps à fonctions phénoliques, pour donner de véritables matières colorantes diazoïques. Ainsi avec *trois molécules* (1) d'acide salicylique on a un colorant jaune qui teint parfaitement avec un mordant de chrome.

Ici il faut admettre la rupture de la chaîne triazinique de la formule de Schmidlin et supposer que les trois groupes aminophényl, et différents dans le sel de rosaniline, se trouvent équivalents dans le dérivé diazoïque ; la double liaison du N et la chaîne triazinique correspondante se brisent au moment de la réaction, les quatre doubles liaisons aliphatiques se transforment en trois liaisons éthyléniques du noyau benzénique, et enfin un des N passe de pentavalent à trivalent.

Par contre, Rosenstiehl interprète, avec sa formule, cette réaction, comme s'il s'agissait d'une amine primaire (voir p. 8).

3° *Transformation du sel en base.* — La transformation de la fuchsine en rosaniline s'effectue par l'intermédiaire de l'hydrate de sodium ou de potassium. Schmidlin, avec sa formule, n'a pas expliqué cette action. Bien que dans cette action n'intervient pas d'acide, il faut admettre encore que la liaison triazinique se détruit aussi, et qu'il se produit les transformations moléculaires suivantes :

1° Au moment où le Cl est remplacé, le nitrogène auquel il était lié redevient trivalent, et sa double liaison avec le carbone se détruit ;

2° En même temps la chaîne triazinique se détruit et un atome de H de chacun des groupes $> NH^2$ s'en va sur le dit nitrogène ;

3° Les N de ces derniers groupes devenant libres de la chaîne triazinique et des atomes de H deviennent trivalents :

4° Les quatre doubles liaisons aliphatiques se transforment en trois doubles liaisons éthyléniques du noyau benzénique ;

5° En dernier lieu, le OH du Na (OH), au lieu de prendre la place de Cl, sature une des doubles liaisons aliphatiques du carbone méthanique central qui était devenu libre.

Si nous n'avions pas recours à cette série de transformations moléculaires compliquées, nous serions obligés d'admettre l'existence d'une base d'ammonium quaternaire hypothétique et instable, ce qui ne concorde pas avec l'expérience, car la rosaniline est stable. Mais même en donnant comme véritable cette transformation, étant donné que le triamino-triphénylcarbinol est le dernier terme de ladite action, il faudrait admettre la précédente destruction totale de l'édifice factice inventé par l'imagination de Schmidlin.

Rosenstiehl, avec sa formule, explique la transformation du sel en base, de la façon la plus simple (voir p. 9).

Un autre fait, qui vient confirmer une fois encore cette manière de formuler, est celui découvert par Prud'homme (1).

Cet auteur a constaté que la fuchsine acide, décolorée par un alcali, décompose le chlorure d'ammonium, avec dégagement d'ammoniac et formation d'un sel coloré.

$$\underset{+}{OH}.C \equiv \left[C^6H^3 < \begin{matrix} SO^3H \\ NH^2 \end{matrix}\right]^3 + Cl.NH^4 =$$
$$\underset{+}{NH^3} + H^2O + \underset{-}{Cl}.C \equiv \left[C^6H^3 < \begin{matrix} SO^3Na \\ \underset{+}{NH^2} \end{matrix}\right]^3$$

La formule de Rosenstiehl non seulement interprète facilement la transformation du sel en base, mais aussi la transformation inverse de la base rosaniline en fuchsine, par l'action du chlorure d'ammonium ou de l'acide chlorhydrique.

Avec la formule de Schmidlin, pour les mêmes faits, on arrive à l'extrême opposé, en atteignant le maximum de complication. Il suffit de rappeler la série des hypothèses de cet auteur pour interpréter la recoloration et la dissolution de la rosaniline, au contact des acides faibles, comme l'acide acétique ; les doubles liaisons et la chaîne triazinique apparaissent et disparaissent selon les besoins de la formule quinonique.

L'opposition des fonctions, invoquée par Rosenstiehl pour expliquer la coloration ou la décoloration des dérivés du triphénylméthane, permet aussi d'expliquer le passage des colorants violets para-triamin-alkilés aux dérivés alkilés des verts para-diaminés, et de ceux-ci aux dérivés alkilés orange paramonoaminé, sans éliminer les auxochromes azotés. En effet, par la neutralisation partielle des charges positives de ces auxochromes (par acétylation, méthylation, formation d'un groupe ammonium, etc.), la molécule du colo-

(1) Léon Lefèvre, *Traité des matières colorantes organiques artificielles*, vol. II, p. 386.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, p. 219, 1895.

rant se comporte comme si elle avait un, deux ou trois aminogènes en moins, et les variations de la couleur sont dues aux cessations graduelles de *l'opposition de fonctions* ; lorsque cette opposition a disparu complètement, le composé est incolore. On observe ceci dans les tri-iodométhylates (1).

La saponification fait apparaître à nouveau les teintes primitives, parce que l'élimination des groupes méthyliques unis aux auxochromes contribue à rétablir la charge positive de ceux-ci et fait réapparaître l'opposition de fonctions, par suite la coloration.

Ces faits ne s'expliquent pas avec la formule de Schmidlin, car il est impossible d'admettre la transformation du noyau quinonique en noyau cyclohexane, par simple méthylation, comme le fait cet auteur, pour expliquer la formation de *dérivés incolores* par la fixation de quatre molécules d'eau, d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque.

Résumé et conclusions. — Il résulte de l'étude que nous venons de faire, deux sortes de conclusions, lesquelles se rapportent respectivement aux causes de la coloration des sels de rosaniline et à la constitution de ces sels.

1° Pour interpréter les phénomènes de coloration, il n'y a pas lieu d'invoquer l'existence des doubles liaisons spéciales pour un des atomes du nitrogène de la fuchsine, ni supposer que celle-ci doit avoir une structure moléculaire différente de celle de sa base génératrice. La coloration de ces composés peut être interprétée en appliquant le principe d'opposition de fonctions de Richter-Rosenstiehl, auquel jusqu'à présent on n'a pas trouvé d'objection fondamentale à faire. S'il y a opposition de fonctions entre les radicaux qui remplacent les hydrogènes des phényles situés en *para*, par rapport au carbone méthanique central, et le radical qui remplace la tétravalence de ce dernier, le composé est *coloré* ; si cette opposition n'existe pas, le composé est *incolore* ;

2° *a*) Les doubles liaisons admises pour le nitrogène par Nieztki et les liaisons *triazino-quinoniques* de Schmidlin ne rendent pas facile l'interprétation des métamorphoses des sels de rosaniline, parce qu'il faut supposer qu'elles disparaissent au moment même de l'action chimique. En outre, il faut admettre pour la base une constitution différente de celle conçue pour le sel.

b) L'existence de la base *imine colorée*, invoquée contre l'hypothèse de Rosenstiehl, n'a pas été confirmée d'une façon satisfaisante. Wahl et Nieztki, se basant sur une communication privée de Homolka, croient, avec ce dernier auteur, que la base *imine* soluble dans l'éther est la base hypothétique de Fischer-Nieztki, et lui attribuent la formule de constitution prévue par la théorie quinonique, sans aucune vérification expérimentale.

Il ne suffit pas non plus d'expériences de conductibilité électrique pour déterminer l'existence d'une base ammonium, intermédiaire entre la fuchsine et le carbinol incolore.

(1) Léon Lefèvre, *Traité des matières colorantes organiques*, vol. II, p. 919.

c) On pourrait admettre que l'introduction, dans la molécule *halochrome* du triphénylcarbinol, de groupes basiques, comme NH^2, s'effectue sans que les doubles liaisons quinoniques interviennent en rien.

Les dernières études de Baeyer et de Villiger sur l'*halochromie* des dérivés du triphénylméthane viennent ajouter une plus grande valeur à l'interprétation formulée par Rosenstiehl ;

d) L'existence de l'heptachlorhydrate, nécessaire pour admettre la fixation de 4 HCl dans le sel *triacide*, peut être mise en doute par les raisons suivantes : 1° parce que la composition centésimale que Schmidlin trouve pour ce composé incolore, correspond à un octochlorhydrate ; 2° parce que les expériences de dissociation effectuées par cet auteur n'ont révélé aucun composé intermédiaire entre le tri- et l'octochlorhydrate ; 3° parce que ce même auteur se voit obligé d'admettre une série intermédiaire de composés également hypothétiques, pour justifier l'existence de l'heptachlorhydrate. De plus, Schmidlin ne s'est pas assuré si la fuchsine, une fois décolorée, continue, après un nouvel abaissement de la température, à absorber HCl ;

e) L'existence de l'octochlorhydrate ne peut être interprétée par aucune des hypothèses formulées jusqu'ici, si l'on admet que le gaz chlorhydrique se trouve lié à l'édifice moléculaire de la fuchsine. Nous pouvons supposer que l'action de l'acide chlorhydrique sur la fuchsine, qui la fait varier de couleur, est due en partie à la solution solide qu'il forme avec elle, et en partie à la fixation de trois molécules sur les trois aminogènes basiques du monochlorhydrate, ainsi que le suppose Rosenstiehl ;

f) Schmidlin, pour expliquer la décoloration de la fuchsine par hydrolyse en solution acide, se voit dans la nécessité de supposer qu'un des noyaux benzéniques, contenus dans la fuchsine, se transforme en noyau du *cyclohexane*.

Cette supposition ne peut pas être acceptée parce que, dans la chimie des composés *cycliques*, il n'existe pas un seul cas dans lequel un des noyaux benzéniques contenus dans le composé subisse une pareille transformation par la seule action d'un acide faible, comme l'acide acétique ;

g) La fixation de quatre molécules de gaz ammoniac, sur la fuchsine, pourrait être due à la formation de combinaisons appelées *combinaisons moléculaires*, semblables à celles que le Cl^2Zn forme avec 2 NH^3, et alors, dans ce cas, les valences principales n'entrent pas en jeu. Il faut tenir compte aussi, qu'à une basse température le NH^3 possède la propriété de former, avec beaucoup de composés organiques et inorganiques, des combinaisons d'absorption et des solutions solides ;

h) En admettant l'existence de quatre doubles liaisons *aliphatiques*, facilement dédoublables et saturables par huit éléments monovalents, nous sommes obligé d'admettre que l'hydrogénation de la fuchsine donne une leucaniline $C^{19}H^{27}N^3$, alors que la véritable formule est $C^{19}H^{19}N^3$.

Nous devons donc conclure que la formule de Schmidlin n'offre aucun avantage et qu'en plus elle complique l'interprétation des réactions des sels de rosaniline, et oblige à admettre l'existence de composés qui se trouvent en désaccord avec l'expérience.

Nous estimons donc pouvoir affirmer que, jusqu'à présent, la formule de Rosenstiehl *constitue le plus parfait des schémas proposés pour symboliser simplement et d'une manière approximative la constitution et les propriétés des sels de rosaniline.* (*A suivre.*)

L'INDUSTRIE DES EXTRAITS TANNANTS EN ITALIE (1).

Par **M. ROBERT LEPETIT.**

L'industrie de l'extrait de châtaignier a pris, comme tant d'autres, naissance en France. En 1818, Michel, de Lyon, signalait les propriétés tannantes du châtaignier, et il fut le premier à préconiser l'usage de ce bois pour le tannage des peaux destinées à la préparation des semelles. Malgré cela, il se passa plus d'un demi-siècle avant que ce procédé fût complètement appliqué ; ce ne fut qu'en 1878, à la suite du système de décoloration des extraits par le sang, de Gondolo, que l'usage de l'extrait de châtaignier commença à se généraliser, donnant une nouvelle impulsion à une industrie qui, jusqu'alors, avait eu une vie éphémère, dépendant du caprice de la mode, dans une période d'un peu plus de quinze ans, de 1852 à 1870 environ.

Ce fut là le véritable essor de l'industrie de l'extrait de châtaignier, qui prit une certaine importance, à ce moment-là, non comme matière tannante, mais comme substance subsidiaire dans la teinture de la soie en noir et, surtout, pour donner du poids à la soie dans la teinture des soies très chargées, destinées à la fabrication des franges, alors très en vogue, et pour lesquelles un certain poids est nécessaire pour qu'elles tombent bien verticalement. La mode en passa vite ; le noir, dans lequel les charges avaient atteint jusqu'au 400 et 500 p. 100 du poids de la soie, fut discrédité et, en peu de temps, la grande consommation d'extrait qui était absorbée principalement par les teintureries de Lyon, se réduisit à moins d'un dixième.

Les petites fabriques, qui s'étaient multipliées vers 1870, à la suite des fortes demandes et à des prix on ne peut plus rémunérateurs de 110 à 120 lire le quintal pour une marchandise dont la préparation n'exige ni grands capitaux ni connaissances techniques spéciales, durent ou fermer ou végéter, en se contentant d'écouler leurs produits à bas prix, auprès de quelques teintureries de soie et de coton où l'on employait cet extrait comme mordant avec des sels de fer.

Ce fut à cet âge d'or de la fabrication de l'extrait de châtaignier (ou acide gallique, comme on l'appelait alors, et comme il est encore désigné improprement dans le tarif des douanes, bien que cela puisse engendrer des confusions), ce fut alors, disions-nous, que ce produit fut introduit en Italie et exploité tout d'abord dans la province de Coni, par des industriels français.

D'après les renseignements qui nous ont été fournis, il résulte que la première fabrique qui ait été installée fut celle de Sébastien Camperi, à Frabosa, dans le Piémont, en 1855, d'abord cédée à Dominique Morra, en 1860, et aujourd'hui propriété de la Maison Siccardi et Battaglia. Peu d'établissements peuvent se vanter ainsi d'un demi-siècle d'existence.

Ce même Morra, actif et entreprenant, en société avec un certain Odasso, installa en 1861 une autre fabrique à Pamparato et une autre à Roburent. Cette dernière fabrique est aujourd'hui propriété de la Société Ligure pour l'industrie de l'acide tannique.

Comme cette nouvelle industrie était assez lucrative, on vit s'installer d'autres fabriques à Frabosa Sottana, à Montaldo, à Alamandola in Garessio (Maison Lepetit, Dolfus et Gansser), à Priola, Pievetta, Monasterolo, Garessio (cette dernière fermée depuis plusieurs années), à Corsgaglia, Frabosa Soprana (Joseph Revelli).

Il fut un moment où Morra, déjà cité, avait aquis une situation fort importante dans cette industrie ; il était sur le point de se mettre à la tête d'un syndicat de toutes les fabriques existantes, quand la cessation imprévue de la demande, aggravée par une véritable surproduction, le fit aboutir à la faillite, entraînant d'autres faillites, comme cela arrive à la suite d'une production qui ne laisse aucun bénéfice : les prix de l'extrait sec étant tombés de 120 lire à 22 et 20 lire au quintal.

A cette époque, les fabriques étaient plus ou moins du type que l'on pourrait qualifier de *cassique*, celui des Cévennes, de la Savoie et de l'Auvergne, consistant en une machine pour déchiqueter le bois, en une grande chaudière de cuivre, qui servait à la fois d'appareil d'extraction et de chaudière à vapeur chauffée avec les copeaux de bois extrait et avec les branches de châtaignier, ainsi que de chaudières à double fond ou à serpentins, dans lesquels s'évaporait l'extrait, d'une consistance presque pâteuse et devenant solide en refroidissant.

Cette méthode relativement simple, employant pour l'installation un petit capital et une faible force motrice, produisait un extrait très foncé, brûlé en partie et propre seulement pour la teinture qui en absorbait la plus grande partie. C'est ce qui explique la grande quantité de fabriques dans les régions où le bois est abondant et la main-d'œuvre peu coûteuse.

Après une période d'inactivité ou de travail pénible, un réveil s'opéra, en 1890, dans cette industrie, alors que l'application des extraits épurés et clarifiés commença à être adoptée dans la tannerie en même temps que l'emploi de l'écorce de chêne servant à activer le procédé de tannage.

En Italie, l'usage des extraits ne s'introduisit que lentement : ainsi, la Maison Lepetit, Dolfus et Gansser, qui avait exposé, en 1884, à Turin, des produits supérieurs à ceux qui se trouvent généralement dans le commerce, même aujourd'hui, avait essayé vainement de faire adopter ces produits dans les principales tanneries turinaises et dut abandonner la fabrication pendant dix ans, pour la reprendre avec intensité seulement en 1895.

***

L'EXTRAIT DE CHATAIGNIER COMME EXTRAIT TANNANT

L'usage des extraits tannants commença à prendre une certaine importance, en France et en Angleterre,

(1) Extrait de *La Conceria e Calzoleria*, par la *Chambre de commerce française* de Milan.

vers 1880, spécialement sous forme d'extrait de châtaignier et de chêne, ce dernier provenant de la Hongrie, où existent de grandes scieries qui emploient des débris et des déchets du bois pour la fabrication des extraits. Cette industrie fit de très grands progrès surtout à la suite des brevets pris par les frères Durio, de Turin, pour le tannage fort rapide des peaux, qui permit d'obtenir en peu de jours un résultat qui demandait auparavant un an et plus, avec le tannage en fosse.

Le développement du tannage rapide dépendit, sans nul doute, du perfectionnement des extraits et principalement des progrès réalisés par la Maison Lepetit, Dolfus, dans la préparation des extraits de quebracho, rendus solubles et incolores au moyen d'une invention de la dite maison, brevetée en Italie (1896).

L'usage de l'extrait de quebracho a pris un développement tel, qu'on calcule à plus de 400.000 tonnes par an la quantité de bois, provenant des forêts de l'Argentine, employé à cette fabrication, soit dans les nombreuses et importantes fabriques existant là-bas, soit dans l'exportation qui s'en fait.

On peut dire que les extraits dérivés du quebracho sont devenus indispensables pour le tannage, et nous appuyons sur ce point parce que le bois de quebracho constitue un modérateur puissant dans la consommation d'extrait de châtaignier et, partant, de bois de cette essence.

L'industrie des extraits, sous sa nouvelle forme perfectionnée, a pris son essor dans la Maison Lepetit, Dolfus et Gansser, à Alamandola in Garessio, dans la province de Coni. Ensuite, d'autres fabriques se sont transformées ; entre autres, la fabrique I. Colombo, à Frabosa Sottana, la fabrique Jemina et Battaglia, à Mondovi, et d'autres encore moins importantes.

Le procédé de fabrication a été radicalement changé : l'extraction du bois ne se fait plus dans des chaudières à feu direct, mais bien dans des batteries d'extraction, au moyen de la vapeur indirecte. La décoction obtenue est refroidie moyennant certains ingrédients, clarifiée, plus ou moins décolorée, puis, décantée ou mieux filtrée et, finalement, concentrée dans le vide à basse température.

En un mot, du caractère presque *agreste*, si l'on peut dire, qu'avait autrefois la préparation des extraits de châtaignier, il est sorti une véritable industrie. Le procédé de décoloration et la production d'extraits d'une fluidité déterminée, d'une gradation toujours égale et d'une richesse en tanin constante, constituent, outre le prix de revient, les éléments les plus importants dans la fabrication des extraits pour la tannerie.

De 1878 à 1908, de nombreux brevets furent pris pour la décoloration des extraits ; le procédé adopté presque partout est celui de Gondolo, avec le traitement par le sang. Celui de Landini, datant de 1892 (traitement au nitrate de plomb), est aussi employé, mais en bien moindre proportion.

Certains brevets de date récente, avec traitement aux sels d'étain, de Peyrusson, au sulfosilicate de sodium Badische Anilin und Sodafabrik), n'ont pas trouvé d'emploi important à cause de leur prix trop élevé.

On peut dire qu'il existe une vraie littérature de brevets pour la décoloration et le traitement des extraits pour le tannage: cela suffit à démontrer quelle importance présente le côté chimique et technique dans la préparation des extraits, qui constitue aujourd'hui une industrie non plus rémunérative comme elle l'était autrefois, mais encore d'une grande importance pour les pays qui l'exploitent, principalement avec des matières premières qu'ils n'ont pas besoin de demander à l'importation.

Le peu de valeur du bois de châtaignier et son contenu en substance tannique relativement bas font que l'extraction vient à être localisée plus ou moins dans les endroits de production, parce que le transport des vallées, généralement éloignées des ports, ne permet guère un commerce international de la première tel que celui qui a lieu pour le sumac, le quebracho, la vallonée, l'écorce de mangrove, le mirobolan, tous très riches en tanin ou en substances extractives.

On comprendra donc que l'industrie des extraits de châtaignier se soit localisée principalement en France, où il existe 31 établissements, dont plusieurs ont un potentiel double et triple de ceux existant en Italie, en Espagne et même dans certains États de l'Amérique du Nord (Caroline, Virginie).

La production française peut être évaluée, selon une publication récente (1904), à 26 millions de francs, chiffre qui nous semble exagéré et qui, probablement, est en voie de diminution par suite de la concurrence des produits étrangers (quebracho, mangrove), ou bien par suite de l'augmentation toujours croissante du prix du bois, ce qui fait que, peu à peu, l'industrie devient moins rémunératrice et constitue ainsi la garantie la plus sûre pour la protection indirecte des forêts de châtaigniers.

La production italienne d'extraits tannants, admise par le compétent Giglioli dans sa remarquable monographie : *A Difesa dei Castagneti*, est d'environ 1.300.000 quintaux annuels de bois consommé ; ce qui donnerait une production d'extrait liquide évaluée à 260.000 quintaux en chiffre rond. Or, en mettant à 16 lire le quintal (chiffre plutôt élevé), cela ferait quatre millions de lire. Nous retenons ce chiffre assez proche de la vérité, tout en répétant que nous le croyons plutôt élevé comme valeur de la marchandise, naturellement non emballée.

* * *

LA PRODUCTION D'EXTRAITS DANS LA PROVINCE DE CONI

Les extraits produits dans la province de Coni proviennent de fabriques situées uniquement dans l'arrondissement de Mondovi et consommant du bois non seulement de la province, mais encore des contrées voisines, Gênes et Port-Maurice; tandis que, d'autre part, de grandes quantités de bois sont exportées dans ces deux provinces par Mondovi et Coni.

Les établissements en activité sont, d'après la liste publiée par la Chambre de commerce :

Lepetit, Dolfus et Gansser — *Garessio;*
Jemina et Battaglia — *Mondovi;*
Joseph Jemina — *Frabosa Sottana;*
Pierre Siccardi, Jemina et Battaglia — *Frabosa Soprana;*
Rina Calleri Ravotti et Banque de Mondovi — *Pamparato;*
Société Ligure pour l'industrie de l'acide tannique (siège à Gênes) — *Montalto;*
Société Ligure pour l'industrie de l'acide tannique (siège à Gênes) — *Roburent.*

Il existe encore d'autres établissements, mais qui ne travaillent pas régulièrement; tels sont :

Mazza (fermé depuis 1906), appartenant au *Sindacato Chimico Italiano*, avec siège à Milan — *Garessio* ;
Les héritiers Siccardi — *Monasterolo;*
Joseph Revelli — *Frabosa Soprana* (Ferriera) ;
et enfin une fabrique importante actuellement en construction, au moulin de Scagnello, appartenant à la maison Borghetti et Zucchetti de Milan.

Sept de ces fabriques, y compris celle en construction, sont destinées à la production des extraits décolorés et bruts ; quatre autres travaillent encore avec la vieille installation et produisent seulement des extraits bruts pour la teinture, dont nous avons déjà parlé.

Selon les informations recueillies par le professeur Remondino, directeur de la chaire ambulante de Coni, la consommation de bois de châtaignier dans ces dix fabriques précitées serait de 326.000 quintaux, représentant à peine un tiers de la consommation du bois de la province.

Ces 326.000 quintaux correspondent environ à un quart de la consommation et, par le fait, à une production annuelle d'environ 65.000 quintaux pouvant être évaluée à un million de lire, chiffre assez important pour la province.

Admettant que le bois de châtaignier vienne à coûter en moyenne au fabricant L. 1,40 rendu à l'établissement (et nous croyons être au-dessous de la vérité), que les dépenses de main-d'œuvre d'un quintal de bois s'élèvent tout compris (intérêt du capital, amortissement, main-d'œuvre, produits chimiques, dépenses générales et taxes) à au moins L. 1,50 le quintal, enfin que l'emballage en fûts de 65.000 quintaux d'extrait liquide (mettant le quintal à L. 2,70) revienne à L. 175.000, on peut en déduire que l'industrie des extraits n'est pas aussi rémunératrice que veulent bien le dire les incompétents dans la matière ou que certains veulent le faire croire.

Le bilan approximatif de l'industrie des extraits de châtaignier dans la province de Coni, en prenant pour base la consommation de 326.000 quintaux de bois, se présente ainsi :

Dépenses de fabrication :

Prix du bois 326.000 × 1,40	L. 456.000
Dépenses pour production et vente, 326.000 × 1,50.	— 489.000
Frais d'emballage 65.000 × 2,70 . . .	— 175.000
Total. . .	L. 1.120.000

Bénéfice :

Prix de vente net d'escompte et de réduction franco établissement L. 20 × 65.000.	L. 1.130.000
Bénéfice net. . .	L. 180.000

On peut donc voir par là que les bénéfices ne sont pas aussi considérables qu'on voudrait le faire croire, et que les qualifications d'exploitateurs et d'usuriers industriels, appliquées aux producteurs d'extraits, par M. Giglioli dans sa brochure : *A Difesa dei Castagneti*, sont peu justifiées. D'ailleurs, ce qui prouverait clairement que cette industrie des extraits n'est pas très rémunératrice, c'est que plusieurs Sociétés, qu'il est inutile de nommer, ont fait, ces années dernières, de mauvaises affaires et que d'autres n'ont pas donné de dividende ou n'ont donné que le 5 p. 100, malgré une forte réduction du capital.

Le manque absolu de protection, des droits prohibitifs pour l'exportation dans les pays de frontière, l'élévation des tarifs de chemin de fer pour les transports, l'extrême facilité avec laquelle les extraits de la Corse sont introduits sur tous les points du littoral italien, font que l'industrie italienne, exploitée par des établissements d'un potentiel inférieur à celui de la plupart des fabriques françaises, se trouve dans une situation d'infériorité, malgré que le prix du bois soit un peu moins élevé et que la main-d'œuvre soit meilleur marché.

Aussi, doit-on trouver étrange que certaines gens, soient venues proposer, dans des congrès agricoles, de frapper d'une taxe spéciale les fabriques d'extraits de bois de châtaignier. Cette mesure aurait pour résultat évident d'anéantir une industrie importante, non seulement en ce qui concerne le châtaignier, mais encore les extraits de quebracho et de sumac, industrie qui, de sa propre initiative, a su se créer une réputation mondiale.

La fabrication des extraits de bois de châtaignier est intimement liée à la culture de cet arbre, et si la campagne qu'ont entreprise quelques inspecteurs des forêts et quelques professeurs d'agriculture contre les industriels producteurs d'acide gallique n'est ni juste ni en partie fondée (en effet dans la province de Coni il n'y a qu'un tiers de la consommation qui soit absorbé par cette fabrication), il ne faut, cependant, pas se dissimuler que, durant ces cinq dernières années, la consommation de bois de châtaignier pour extraits a augmenté dans de notables proportions. Il n'y a pas là de quoi s'inquiéter, comme font quelques-uns ; toutefois, c'est un fait à prendre en considération.

Il est assez intéressant à ce sujet, de confronter les données publiées en 1904 par le journal *La Conceria*, avec celles recueillies par le professeur Remondino, en 1907, sur la consommation annuelle de bois de châtaignier dans la province de Coni.

	Consommation selon *La Conceria* (1904)		Selon le prof. Remondino (1907)
Fabriques de tannin. . .	240.000	quint. . . .	326.400
Établissements de céramique.	174.000	— . . .	190.400
Fours à chaux et tuiles .	110.000	— . . .	122.400
Industrie du verre. . .	20.000	— . . .	—
— du charbon .	25.000	— . . .	—
Filatures	8.000	— . . .	—
	—	Pour combustible . . .	346.000
	—	Pour usages divers . . .	20.000
(Non compris le chiffre pour combustible) Total.	577.000		1.006.000

On peut faire remarquer une certaine concordance dénotant approximation dans la véritable estimation de la quantité de bois consommé dans la céramique et dans l'industrie des briques et tuiles ; et si, au total auquel arrive *La Conceria*, on ajoute la consommation comme combustible (déduisant celle, déjà mise en compte, pour le verre, le charbon et les filatures) ainsi que l'augmentation de consommation pour l'industrie des extraits (126.400 quintaux), on arrive au chiffre de 997.000 quintaux, s'approchant beaucoup de celui de 1.006.000 quintaux du professeur Remondino. Notons avec satisfaction que l'accord statistique est presque complet entre deux parties soutenant des thèses diamétralement opposées : l'une pessimiste sur l'avenir des forêts, l'autre optimiste, prétendant que la croissance naturelle des bois est plus que suffisante pour couvrir la consommation des fabriques d'acide gallique de 240.000 quintaux et même d'une consommation encore beaucoup plus grande.

Si cette consommation est montée en trois ans de 240.000 à 326.000 quintaux et si le prix du bois a sensiblement augmenté, ce qui est un signe très caractéristique du changement de rapport entre offre et demande, il est permis de se demander si la recherche n'augmente pas d'une façon trop rapide ou, du moins, si dans quelques années elle ne deviendra pas excessive par rapport à la croissance naturelle des châtaigneraies.

La Maison Lepetit, Dolfus et Gansser s'était préoccupée justement de cet accroissement, constatant qu'il

pouvait devenir plus grand et avait chargé une personne, compétente dans la question du reboisement, de publier une étude à ce sujet, en cherchant le moyen de lui donner le plus de diffusion possible. Pour se rendre compte de la culture du châtaignier, cette maison acheta plusieurs bois, y fit des plantations, cherchant même à améliorer la culture au moyen d'engrais chimiques. Pendant huit ans, on laissa croître les arbres sans y toucher, au lieu qu'il eût été plus lucratif de les tailler pour vendre le bois. Nous insistons sur ce point qu'il eût été *plus lucratif*, parce que, comme emploi de capital effectif, les châtaigneraies de la province de Coni, dont le produit consiste en châtaignes sèches, rendent, en tenant une comptabilité exacte, beaucoup moins que veulent le laisser supposer les calculs de ceux qui s'occupent de la question au point de vue forestier.

Les 42 hectares de châtaigneraies cultivés par les soins de la maison précitée rapportèrent, défalquant toutes dépenses inhérentes à la culture et notant que l'acquisition avait été faite avantageusement, le bénéfice net suivant :

	Rapport du capital	Bénéfice net par hectare
En 1905. . . .	L. 1,57 p. 100. . . .	L. 12 »
En 1906	— 2,65 —	— 20,20
En 1907	— 2,06 —	— 15,80
En 1908. . . .	— 2,76 —	— 21,10

On peut voir par ces chiffres combien il faudrait que la culture du châtaignier fût modifiée et perfectionnée pour devenir plus lucrative qu'elle ne l'est.

Toutefois, conclut l'auteur, il est évident, d'après les données recueillies, que la vente du bois est plus avantageuse que la culture du châtaignier pour la production du fruit. Cet arbre croît facilement en taillis et, dans certaines régions, pourrait remplacer avantageusement d'autres cultures.

SUR LA FORMATION DU ROUGE DE PARANITRANILINE (1).

Par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

Le rouge de paranitraniline tel que nous le concevons est le colorant formé sur la fibre même. Lorsque nous envisageons sa formation ou sa constitution, c'est du rouge produit sur la fibre, fil ou tissu de coton, dont il s'agit et non du colorant produit *in vitro*.

Le rouge, formé sur la fibre, que nous nommerons par la suite « rouge technique », est d'une constitution plus compliquée qu'on l'admet généralement. En effet, le rouge technique est produit par l'intervention d'un corps gras dans la molécule de l'azoïque, et ce corps gras a une fonction bien définie. Il agit sur le rouge au point de vue physique et contribue à lui donner sa valeur industrielle.

L'azoïque tel quel, qui a pour ainsi dire seul été envisagé scientifiquement et que nous désignerons par la suite comme « rouge théorique », est le produit obtenu en copulant le β-naphtolate de sodium avec le chlorure de paranitrodiazobenzène :

$$C^{10}H^7ONa + C^6H^4 \begin{cases} N = NCl \\ NO^2 \end{cases}$$

$$= C^{10}H^7 \begin{cases} N = N \\ OH \quad O^2N \end{cases} C^6H^4 + NaCl$$

Dans le rouge technique intervient en outre un ricinate de soude ou d'ammoniaque, soit encore un savon de ricin (2). Ces corps gras, dont nous pouvons prendre un ricinate comme type, se combine à la molécule du colorant azoïque. Cette combinaison n'est pas proprement dite chimique, mais elle est colloïdale. La constitution du rouge technique est par conséquent plus complexe que celle du rouge théorique et, dans sa plus simple expression, nous pouvons l'envisager de la façon suivante :

$$(C^{18}H^{31}O^2)^N \left(C^{10}H^7 \begin{cases} N = N \\ OH \quad O^2N \end{cases} C^6H^4 \right)^x$$

Cette formule répond parfaitement à l'état colloïdal de l'ensemble, et ceci d'autant plus que l'entrée du corps gras n'obéit pas à la loi des proportions définies.

C'est le corps gras — le ricinate — qui transforme le rouge théorique en rouge technique. La question est industriellement depuis longtemps résolue ; toutefois, dans des travaux théoriques récents (1), il n'est tenu aucun compte de l'action des corps gras.

Dans des travaux antérieurs (2) j'ai démontré le rôle des corps gras et j'ai refait des essais strictement comparatifs avec et sans addition de ricinate ; les proportions employées sont les suivantes :

	A	B
β-naphtol.	20 grammes	20 grammes
NaOH 38° B.	20 —	—
Ricinate de soude . .	100 —	—
H^2O mettre à	1 litre	1 litre

Des échevettes de coton, convenablement débouillies, telles qu'on les emploie dans la technique, ont été imprégnées dans les solutions ci-dessus, séchées et passées par la solution diazoïque préparée comme suit :

Paranitraniline	14 grammes	0^{mol}, 1)
$NaNO^2$	7 —	(0^{mol}, 1)
HCl à 22° B	31 —	(0^{mol}, 3)
$CH^3.COONa$ cristallisé	28 —	(0^{mol}, 2)
H^2O mettre à.	1 litre.	

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 7. 20 janvier 1910, p. 60.

(2) J'ai fait une communication : « Sur le rôle des corps gras pendant la formation des colorations azoïques sur la fibre », à la section IV B du 6e Congrès de chimie appliquée, qui s'est tenu à Rome en 1906, pp. 430 à 439 des *Bulletins du Congrès*. Je ne reviendrai pas ici sur le contenu de cette communication et prie de s'y reporter.

(1) Maurice Prud'homme et Colin, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, p. 779.

(2) *Loc. cit.*

Il est à remarquer que, dans les deux cas, le même diazo ne contenant pas d'acide minéral libre, a servi.

L'échantillon A, avec ricinate, a donné un rouge qui perd *peu* par un lavage à l'eau courante.

Après séchage le rouge est vif et d'un ton bleuâtre.

L'échantillon B, sans ricinate, a donné un rouge qui perd *énormément* en le lavant à l'eau courante.

Après séchage, le rouge, comparativement au précédent, est terne et d'un ton jaunâtre.

Il est manifeste que, dans un rouge normalement préparé, la solidité au lavage, la vivacité et le ton du rouge dépendent du corps gras. D'autres auteurs attribuent le ton du rouge à la concentration du bain en ions hydrogènes (1) et, dans une note parue dans un des derniers bulletins (2), MM. Prud'homme et Colin attribuent la nuance plus ou moins bleutée du rouge à la présence d'un excès d'acétate de sodium et à l'épaisseur plus ou moins grande de la couche de colorant déposé sur la fibre ; ils ont toutefois complètement négligé l'intervention des corps gras, et leurs essais n'ont conséquemment qu'un rapport très relatif en ce qui concerne le rouge technique.

Il est un fait, techniquement reconnu, que la copulation d'un diazo ou tétrazo avec un phénol ou une amine se fait, en général, mal dans un milieu contenant un excès d'un acide minéral libre, en d'autres termes, dans un milieu trop concentré en ions hydrogènes. Pour neutraliser l'excès d'acide minéral libre dans les diazo, on avait employé de la craie au début de l'introduction dans la technique tinctoriale des colorants azoïques, produits sur la fibre. La saturation par la craie troublait les bains et, le degré de saturation n'étant pas facilement réglable, on a eu recours à l'acétate de soude. Les bains ainsi sont toujours clairs, et l'acide acétique libre, de même qu'un excès d'acétate de soude ne sont pas nuisibles à la copulation.

J'ai refait sur tissu de coton blanchi, préparé dans le bain de β-naphtol-sodique + ricinate de soude décrit plus haut, des essais en copulant :

A, dans le bain de diazo (déjà décrit) *sans* acétate de soude ;

B, le même diazo + acétate de soude ;

C, le même diazo duquel l'acide libre a été saturé par de la craie ;

D, le même diazo contenant un grand excès de craie.

Les résultats sont les suivants :

A, copulation imparfaite et anormale, rouge brique jaunâtre ;

B, copulation normale, rouge bleuté vif.

C, copulation normale, rouge bleuté vif ;

D, copulation un peu plus lente, moins normale, rouge légèrement plus clair et plus jaune que C, mais encore bon.

Il est évident que, dans des essais de ce genre, la comparaison ne peut se faire qu'à même intensité de nuance.

Contrairement aux observations de MM. Prud'homme et Colin, j'ai toujours trouvé qu'un rouge technique d'une intensité moyenne avait un ton plus bleuté qu'un rouge technique trop foncé, qui alors a un ton plutôt brunâtre.

La différence de ton des rouges obtenus dans des bains de diazo normaux paraît avoir été attribuée par quelques auteurs à la rapidité soit du développement, soit de copulation s'effectuant selon le cas. Dans un bain de diazo normal, c'est-à-dire ne contenant pas d'acide minéral libre, le rouge se développe pour ainsi dire instantanément, sa formation complète demande toutefois quelques secondes, 20 à 30. Par un contact plus prolongé, la fibre se charge d'un excès de diazo qui se décompose assez rapidement sur la fibre en un ou plusieurs produits de décomposition jaunes et brun jaunâtre, qui masquent et dégradent le rouge.

Je reviendrai plus tard sur la stabilité des solutions des sels de paranitrodiazobenzène.

En résumé, le rouge de paranitraniline technique se forme avec un bain diazoïque ne contenant pas d'acide minéral libre.

Le ton bleuté et l'éclat du rouge dépendent du corps gras.

Le corps gras entre en combinaison avec la ou les molécules de l'azoïque en formant un complexe colloïdal.

Paris, décembre 1909.

Au sujet des conclusions de l'auteur, il convient de faire remarquer qu'il était connu depuis longtemps que la présence d'un acide minéral dans le bain diazoïque nuisait à la formation du rouge de paranitraniline. C'est grâce à l'emploi d'acétate de soude que Horace Kœchlin a pu arriver à faire, sur tissu, ces beaux rouges azoïques, qui furent vendus au début sous le nom de rouge français.

L'affirmation que le corps gras entre en combinaison avec la ou les molécules de l'azoïque, en formant un complexe colloïdal, est une simple supposition, l'auteur n'ayant ni caractérisé, ni isolé, ni analysé ladite combinaison.

Il resterait donc du travail de l'auteur cet unique fait : le ton bleuté et l'éclat du rouge dépendent du corps gras.

Or, d'après MM. Prud'homme et Colin, dont le travail a paru pour la première fois ici même (R. G. M. C., janvier et mars 1909, p. 1 et 65), *le ton plus ou moins bleuté du rouge de paranitraniline serait dû à la présence d'un excès d'acétate de sodium. M. Ed. Justin-Mueller reproche à MM. Prud'homme et Collin d'avoir négligé l'intervention des corps gras ; on pourrait lui adresser un reproche analogue au sujet de l'acétate de sodium, dont il n'a pas varié la quantité dans ses essais. Il eut probablement constaté l'influence de ce sel, même dans le cas du rouge technique, ce qui eut concilié les deux façons de voir relatives à l'influence que peuvent avoir sur la nuance du rouge para, les différents corps ajoutés soit au bain diazoïque, soit au bain du phénol.*

Il ne faut jamais être exclusif, surtout dans l'explication de phénomènes complexes, encore mal connus dans leur mécanisme. (N. DE LA R.)

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1909, p. 779.

(2) *Loc. cit.*

L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN RUSSIE DANS LA PÉRIODE 1899-1908.

La production de la soude calcinée ou du carbonate de sodium a été inaugurée en Russie en 1883 par la Société « I. I. Lioubimov et C° ». En 1887, cette entreprise s'érigea en société par actions, sous la raison sociale : « Lioubimov, Solway et C° », et ne tarda pas à développer ses opérations, avec le concours des capitaux étrangers, en appliquant des procédés techniques perfectionnés. C'est à partir de cette époque que la production de la soude a pris en Russie un essor qui ne s'est pas arrêté depuis et qui a évincé progressivement du marché russe le produit étranger. En 1899, la « Compagnie russe du Midi » commença également à fabriquer de la soude, à Slaviansk, et contribua, de son côté, à répandre en Russie l'usage de la soude indigène. Les chiffres qui suivent montrent avec quelle rapidité la soude étrangère a été évincée par le produit indigène.

En 1897, sur 2.759.000 pouds (1) de soude consommés par l'industrie russe, 815.000 pouds étaient fournis par l'étranger ; dix ans plus tard, en 1907, la consommation était montée à 3.968.000 pouds, dont 22.000 seulement venaient du dehors.

En 1908, l'importation n'atteignait plus que 9 000 pouds, contre une production nationale de 7.291.000 pouds. En déduisant de ce chiffre la quantité ayant servi à la fabrication de produits dérivés, on peut admettre que 4 millions de pouds environ ont été placés sur le marché. Pour ce qui est des prix, il se trouve que la soude calcinée valait, en 1878-1883, jusqu'à 2 roubles 50 copeks le poud (2). L'apparition sur le marché du produit russe fit baisser d'emblée le prix de la soude à 1 r. 80 c. A partir de 1887, les prix sont encore tombés progressivement, pour atteindre, en 1908, sur le marché de Moscou, l'un des plus importants, 1 r. 23 c. à 1 r. 28 c., selon l'emballage en sacs ou en barils.

A la même époque, les prix à Saint-Pétersbourg variaient entre 1 r. 35 c. et 1 r. 40 c.

La *soude caustique* de fabrication russe a fait son apparition en 1891. C'est encore la société « Lioubimov, Solway et C° » qui prit l'initiative de cette fabrication. Actuellement, quatre autres usines chimiques fabriquent ce produit en Russie et font une concurrence victorieuse à l'importation, comme le montrent les chiffres suivants : en 1897, la consommation de soude caustique en Russie se montait à 1.468.000 pouds, dont 485.000 pouds de provenance étrangère, tandis qu'en 1908 la production locale atteignait 2.500.000 pouds et l'importation 12.000 pouds seulement.

La consommation de soude caustique a donc augmenté d'environ 70 p. 100 et dans ce nombre celle du produit de provenance étrangère est tombée de 30 à 0,5 p. 100. Autrement dit, la demande indigène est presque entièrement couverte par la production locale.

Quant au prix de la soude caustique, il est tombé, lors de l'apparition sur le marché de la soude russe, en 1891, de 3 r. 50 c., à 2 r. 70 c., pour rester jusqu'ici au même niveau, sauf quelques fluctuations peu importantes.

Enfin, le troisième produit de l'industrie de la soude, le *bicarbonate*, est fabriqué en Russie, depuis 1901, par la société « Lioubimov, Solway et C° » et par la « Compagnie russe du Midi ». Sa production a atteint, en 1908, 230.000 pouds ; l'importation étrangère peut être considérée comme entièrement supprimée et le prix de ce produit varie, à Moscou, entre 2 r. 10 c. et 2 r. 20 c.

Le *chlorure de chaux*, dont la fabrication et le commerce sont intimement liés à ceux des sels de sodium, a été introduit, en 1895, sur le marché russe par l'usine chimique de P. K. Ouchakov et C°, dont l'exemple a été bientôt suivi par d'autres entreprises industrielles. Comme pour la soude, l'apparition du chlorure de chaux de provenance russe sur le marché en a éliminé le produit étranger, lequel y a cependant réapparu en 1907 (35.000 pouds) et en 1908 (69.000 pouds), chiffres peu importants si l'on considère que la consommation de chlorure de chaux, en Russie, qui en 1895 était d'environ 600.000 pouds, a atteint en 1908 un chiffre total de 1.219.000 pouds. Le prix de ce produit, qui était tout récemment encore assez bas (1 r. 35 c. le poud), est monté en 1908 à 2 r. et 2 r. 15 c., à Saint-Pétersbourg et jusqu'à 2 r. 50 c. à Moscou.

Il importe de noter, en outre, le fait que toutes les matières premières, à peu de chose près, sont de provenance indigène. Pour fabriquer de la soude caustique d'après le procédé Solway, adopté en Russie, on emploie du sel, du charbon, de la pierre calcaire et de l'ammoniaque. Ce dernier produit est extrait des eaux ammoniacales fournies par les usines à gaz et celles de noir animal. D'après un relevé approximatif dressé en 1894, les usines à gaz russes pouvaient fournir à cette époque jusqu'à 80.000 pouds de sulfate d'ammoniaque, dont 65.000 pouds étaient utilisés par les fabriques de soude. Il est hors de doute que ces chiffres ont considérablement augmenté depuis. En tout cas, l'importation des sels d'ammoniaque, dans le courant des trois dernières années, fournit les chiffres suivants :

SULFATE D'AMMONIAQUE

Années	Quantité	Valeur
—	—	—
1906. . .	3.000 pouds	10.000 roubles
1907. . .	8.000 —	19.000 —
1908. . .	2.000 —	6.000 —

CARBONATE D'AMMONIAQUE

Années	Quantité	Valeur
—	—	—
1906. . .	47.000 pouds	233.000 roubles
1907. . .	38.999 —	231.000 —
1908. . .	34.000 —	203.000 —

En comparant les prix de la soude, en Russie, à ceux de ce produit à l'étranger, on arrive à la conclusion que la fabrication de ce produit dans l'Empire est assise sur des bases solides. Quoique les prix y soient supérieurs à ceux cotés sur les autres marchés européens, ils sont encore bien inférieurs au prix auquel revient en Russie le produit étranger grevé du droit d'entrée.

Quant aux dividendes payés par les usines chimiques russes, ils varient entre 5 1/2 et 16 p. 100. Ainsi, la Société Lioubimov, Solway et C°, citée plus haut, a servi, pendant de longues années, un dividende de 11 p. 100, en moyenne ; ce chiffre est monté successivement à 15 p. 100 et même 16 p. 100, en 1908. Une autre usine importante, celle de la « Société Russe du Midi », a payé dans les premiers temps de son activité 5 1/2 p. 100 de dividende, en moyenne, pour monter en 1907 à 11 p. 100 et retomber, en 1908, à 6 p. 100.

Après la soude, le produit chimique le plus impor-

(1) Un poud, 16 kgr. 37.
(2) Le rouble vaut 2 fr. 65 environ.

tant est l'*acide sulfurique*, dont la production en Russie a été évaluée, en 1898-1899, à 6 millions de pouds. En 1908, cette production atteignait déjà 10 millions de pouds. La fabrication de l'acide sulfurique se répartit comme suit, sur les divers centres industriels de l'Empire :

Saint-Pétersbourg	1.500.000 pouds
Moscou	2.000.000 —
Pologne	2.000.000 —
Provinces baltiques	2.500.000 —
Viatka.	1.200.000 —
Bakou	800.000 —

L'importation de ce produit a été en 1906 : 52.000 pouds, en 1907 : 93.000 pouds, et en 1908 : 123.000 pouds, tandis qu'en 1897, 1898 et 1899 elle n'était que de 34.000, 33.000 et 10.000 pouds respectivement. Tout en étant relativement insignifiant, cet accroisement des achats à l'étranger montre que la production indigène ne répond pas entièrement à la demande locale, et cela d'autant plus que l'importation des sels de l'acide sulfurique, tels que le sulfate de sodium, les vitriols et les phosphates, n'est pas sans importance, comme le montre le tableau suivant :

	1898	1899	1907	1908
	(en milliers de pouds)			
Sulfate de sodium.	317	210	88	77
Sulfures et sulfites de sodium.	12	8	148	91
Sulfate d'aluminium	24	33	26	24
Vitriol de cuivre	110	101	49	53
— de zinc	6	5	9	23
— de fer.	8	3	1	1
Sulfate de magnésium . . .	?	?	35	36
Superphosphates	1.481	1.673	2.433	2.106

Ces chiffres prouvent que l'importation des sels de l'acide sulfurique, loin de diminuer, tend, au contraire, à s'accroître et que les superphosphates seuls, importés dans le courant d'une année, représentent de 700.000 à 800.000 pouds d'acide sulfurique.

L'importation de l'acide sulfurique fumant et anhydre, qui n'atteignait en 1899 que 7.000 pouds, a complètement cessé. La production indigène atteint environ 275.000 pouds.

Quant au prix de l'acide sulfurique à 66° B., il était, en 1908, de 85 à 95 copeks par poud, à Saint-Pétersbourg, et de 80 à 90 copeks à Moscou, tandis qu'à Hambourg le prix était de 60 à 65 copeks, et à Londres de 85 à 90 copeks. Les droits d'entrée sont de 36,3 copeks.

La production de superphosphates, dans le courant de l'année écoulée, peut être évaluée à 4.000.000 de pouds et l'importation à 2.000.000 de pouds. La production intérieure couvre donc les deux tiers de la demande. En 1897, la production de superphosphates n'était que d'environ 1.300.000 pouds, elle a donc presque triplé dans le courant des dix à douze dernières années. L'extraction des phosphorites, qui servent de matière première pour la fabrication du phosphate, a atteint 1.020.000 pouds en 1899. D'après des relevés officiels, le chiffre correspondant pour 1904 serait 1.238.000 pouds, et pour les années suivantes : 1.256.000 et 1.158.000 pouds. L'extraction de ce minéral ne progresse donc que lentement et a même un peu baissé en 1906, tandis que le chiffre de l'importation tend, au contraire, à s'accroître, comme le montre le tableau suivant :

Années	Importation de phosphorite
1898.	143.000 pouds
1899.	346.000 —
1906.	898.000 —
1907.	776.000 —
1908.	856.000 —

Ce sont donc exclusivement les phosphorites d'importation qui bénéficient du développement progressif de l'industrie des phosphates en Russie.

Parmi les sels dérivés de l'acide sulfurique, les plus importants sont les sulfates de fer et de cuivre, l'alun et le sulfate d'aluminium.

Le *sulfate de fer* se fabrique principalement avec des déchets fournis par les lamineries et fabriques de clous. Toute la demande intérieure (environ 400.000 pouds) est couverte par la production indigène. L'importation de ce produit, qui atteignait, en 1897-1899, 6 à 7.000 pouds, est tombée à 1.000 pouds. Son prix est de 55 copeks à Saint-Pétersbourg et de 60 copeks à Moscou, tandis que, sur le marché de Hambourg, le vitriol de fer peut être acheté à raison de 40-45 copeks. Les droits d'importation sont de 33 copeks par poud.

La production du *sulfate de cuivre* peut être évaluée actuellement à 75-80.000 pouds. Son importation a atteint les chiffres suivants :

Années	Importation de vitriol de cuivre
1898.	110.000 pouds
1899.	110.000 —
1906.	35.000 —
1907.	49.000 —
1908.	53.000 —

La production indigène ne couvre donc que les deux tiers environ de la demande intérieure. Les droits d'entrée conventionnels sont 1 r. 20 c. et les prix : 4 r. 10 c., 4 r. 25 c. à Saint-Pétersbourg et 4 r. 40 c., 4 r. 75 c. à Moscou.

L'*alun* et le *sulfate d'aluminium* sont surtout recherchés par les fabriques de tissus et les papeteries. La production de ces sels est d'environ 1.100.000 pouds. L'importation du sulfate d'aluminium a atteint les chiffres suivants :

1898.	24.000 pouds
1899.	33.000 —
1906.	28.000 —
1907.	26.000 —
1908.	24.000 —

Quant à l'alun de potasse, son importation se maintient, depuis 10-12 ans, à 1.000 pouds environ par an.

Les droits d'importation, tant pour l'alun que pour le sulfate d'aluminium, sont de 52 copeks et demi par poud. Le sulfate a été coté, en 1898, à Saint-Pétersbourg, 65-75 c., à Moscou, 70-80 c. ; l'alun : 1 r. 10 à 1 r. 50 c., à Saint-Pétersbourg et 1 r. 15 c. à 1 r. 30 c. à Moscou.

Le *sulfate de soude*, employé surtout par les verreries, représente en Russie une production de 3 à 4 millions de pouds. L'importation, malgré les droits d'entrée de 33 cop. par poud, a été, dans le courant des trois dernières années, de 80.000 pouds en moyenne.

La fabrication de l'*acide chlorhydrique*, qui est intimement liée à celle de la soude d'après le procédé Leblanc, a fait de grands progrès en Russie, depuis la suppression de l'impôt sur le sel de table. La production de cet acide atteint 3 millions de pouds environ. Son prix est de 62-70 copeks par poud à Saint-Pétersbourg, et de 65-75 copeks à Moscou. Les droits d'entrée étant de 72 3/5 copeks, il se trouve que le prix de cet acide à Saint-Pétersbourg n'atteint même pas le montant des frais de douane ; aussi l'importation en est-elle tout à fait insignifiante. La plus grande partie de l'acide chlorhydrique de fabrication russe est transformée par l'usine chimique « P. K. Ouchakov » en chlorure de chaux, deux autres usines en font du chlorure de zinc, qui sert à imprégner les traverses de chemins de fer, le reste est consommé par l'industrie.

L'*acide azotique* est fabriqué, en Russie, avec du salpêtre du Chili, dont l'importation a atteint les chiffres suivants :

En 1897.	790.000	pouds
1898.	836.000	—
1899.	938.000	—
1906.	961.000	—
1907.	867.000	—
1908.	831.000	—

Les deux tiers environ de ce produit servent à la fabrication de la poudre sans fumée, pour les besoins militaires ; le reste est consommé en partie par l'industrie (sous forme d'acide azotique et en partie par l'agriculture. L'acide azotique à 40 p. 100 valait, en 1908, 3 r. 60 c. à 4 r. 10 c. à Saint-Pétersbourg et 3 r. 60 c. à 4 r. à Moscou.

La consommation annuelle du *chlorure d'ammonium* en Russie peut être évaluée à 100.000 pouds, la production locale se rapproche de 80.000 à 85.000 pouds. Elle est intimement liée à la fabrication de l'alcali volatil, qui a une grande importance pour l'industrie de la glace artificielle.

L'importation du *chlorure d'ammonium*, du *nitrate d'ammonium* et de l'*alcali volatil liquide*, réunis dans une seule et même rubrique des statistiques officielles, a atteint les chiffres suivants :

En 1897.	56.000	pouds
1898.	47.000	—
1906.	40.000	—
1907.	17.000	—
1908.	22.000	—

Si les industries chimiques, que nous venons de passer en revue, semblent être en progrès et tendent, dans le courant des dix dernières années, à augmenter le chiffre de leur production, il en est tout autrement de l'importante question des matières premières. Malgré la richesse du sol en minéraux utiles, l'industrie chimique tend de plus en plus à utiliser des matières premières importées de l'étranger. Aussi ne voit-on prospérer que celles des usines chimiques qui, étant situées à proximité des ports de mer, peuvent se procurer ces produits étrangers à bon marché, tandis que les entreprises situées au cœur du pays, souvent à proximité de riches gisements de matière première indigène, ne peuvent les utiliser faute de moyens de transport, se soutiennent avec peine, et, dans bien des cas, se voient obligées de cesser leur production.

L'industrie du soufre et de l'acide sulfurique offre un exemple frappant de cet état de choses ; ainsi l'importation des diverses variétés de pyrite a atteint les chiffres suivants :

En 1897.	1.606.000	pouds
1898.	2.509.000	—
1899.	2.584.000	—
1906.	4.427.000	—
1907.	5.018.000	—
1908.	5.134.000	—

Autrement dit, le chiffre de l'importation d'une des matières les plus indispensables à l'industrie, puisque c'est sur ce produit qu'est basée la fabrication de l'acide sulfurique et de ses dérivés, y compris les superphosphates si nécessaires à l'agriculture, a doublé en dix ans. Or, dans cette même période de temps, l'extraction de la pyrite, qui en 1899-1900 était évaluée à 2.000.000 de pouds, soit un peu moins de la moitié de la consommation intérieure, loin de prendre du développement, a subi, au contraire, une réduction ; en 1905, la production de la pyrite russe n'atteignait plus que 1.261.822 pouds, c'est-à-dire qu'elle ne pouvait couvrir qu'un quart ou un cinquième environ de la demande. L'importation du soufre n'a pas monté comme celle des autres produits chimiques, mais, en revanche, la production intérieure qui, en 1901, atteignait encore 152.000 pouds, est tombée à 1.000 pouds en 1905, et 2.000 pouds en 1906.

Voici les chiffres de l'importation de ce produit :

En 1897.	1.185.000	pouds
1898.	1.055.000	—
1899.	1.240.000	—
1906.	1.154.000	—
1907.	1.462.000	—
1908.	959.000	—

Passant au rendement des usines qui fabriquent en grand l'acide sulfurique et ses dérivés, on constate que seule celle de Tentélèvo, à Saint-Pétersbourg, est dans une situation florissante ; elle a distribué, en 1896, un dividende de 7 p. 100, qu'elle a fait monter successivement jusqu'à 9 et demi p. 100 en 1900, pour revenir à 8 p. 100 en 1907 et 9 p. 100 en 1908.

Sur les 18 autres entreprises industrielles appartenant à la même catégorie, un tiers ne donne aucun revenu, ou travaille à perte, un autre tiers donne de 2 à 5 p. 100 de revenu, et les autres distribuent des dividendes de 6 à 9 p. 100. Ce sont encore les fabriques de produits pharmaceutiques et de cosmétiques dont le rapport est le plus assuré et varie de 5 et demi à 11 p. 100. Les produits de la distillation sèche du bois forment un groupe important dans l'industrie chimique russe. Les principaux sont l'acide acétique et l'alcool méthylique. Malheureusement, les données statistiques sur leur production font défaut. L'importation de ces produits étant insignifiante, on est fondé à admettre que la production locale suffit à la demande. Les prix de l'acide acétique à 31-32 p. 100 est assez variable. Sur le marché de Moscou, ce produit était coté en 1904, 1 r. 50 c. à 1 r. 60 c.; en 1908 le prix était monté à 2 r. 25 c. par poud.

L'*alcool méthylique à 90°*, qui tout récemment encore était presque exclusivement employé dans l'industrie, a trouvé un concurrent redoutable dans l'alcool de blé dénaturé. Aussi son prix est-il tombé de 8 r. 50 c. à 8 r. 75 en 1904, à 5 r. et 5 r. 60 c. en 1908.

La production de la *résine* et du *goudron* de bois sont exclusivement du domaine de la petite industrie, tout en faisant l'objet d'une exportation assez considérable. Le chiffre moyen de cette exportation a été, pour les années 1903-1907, de 1.701.000 pouds. En 1908, il en a été expédié à l'étranger 1.633.000 pouds.

La *térébenthine* russe est de deux sortes : celle qui est fabriquée avec du bois résineux et celle qui est obtenue par la distillation du gallipot, ou résine brute. Ce n'est que cette dernière qualité qui peut être considérée comme de même valeur que le produit américain ou français. Le produit secondaire de la distillation du gallipot est la colophane, fabriquée principalement dans les gouvernements d'Arkhangel et de Vologda. Les fabriques, très primitives, sont au nombre d'une dizaine et leur production totale est de 40 à 55.000 pouds. Les prix varient sur place entre 1 r. 20 c. et 1 r. 75 c. Ils montent quelquefois jusqu'à 2 r. le poud. La production de térébenthine de gallipot est infime : 5 à 10.000 pouds par an. Cette industrie est susceptible en Russie d'un grand développement, vu que l'importation de colophane américaine a atteint, en 1908, le chiffre de 2.076.000 pouds, et celle de la térébenthine, 46.000 pouds.

La production de térébenthine de qualité inférieure (obtenue par la distillation de bois résineux) est, par

contre, assez importante et forme l'objet d'un commerce d'exportation considérable. Dans la période de 1903 à 1907, il en a été expédié à l'étranger, en moyenne, 775.000 pouds par an, représentant une valeur d'environ 2.052.000 roubles. L'exportation de ce produit en 1908 a atteint 706.000 pouds, représentant une valeur de 1.822.000 roubles.

A côté des produits de la distillation sèche du bois, il n'y a guère que la *potasse* qui joue un certain rôle parmi les produits chimiques exportés par la Russie. Elle est fabriquée principalement avec des tiges de tournesol. En 1870, l'exportation de la potasse atteignait 600.000 pouds, en 1891 elle était tombée à 90.000 pouds, pour monter, en 1908, à 391.000 pouds. L'importation de potasse étrangère est insignifiante : 6.000 pouds, tandis que la production totale, en Russie, peut être évaluée approximativement à 600.000 pouds.

Dans le courant des dernières années, l'industrie russe a fait les premiers pas dans la voie de la fabrication de produits de la chimie organique. Trois usines ont entrepris la production de l'*huile* et des *sels d'aniline*. Deux de ces usines ont conclu des conventions avec le syndicat des producteurs étrangers, qui ont maintenu, dans le courant de l'année 1908, les prix suivants, dans le rayon de Moscou : sel d'aniline, 13 r. 35 c. ; huile d'aniline, 14 r. 35 c. par poud, tandis que les prix correspondants pour 1904, c'est-à-dire avant la conclusion de la convention, étaient de 9 r. 80 c. et 11 r. 50 c. en moyenne.

Les matières premières sont, en partie, de provenance russe et, en partie, étrangère. L'importation du *benzol* a atteint en 1908 : 86.000 pouds, tandis que dix ans plus tôt elle était nulle. La production totale de sels et d'huile d'aniline ne dépasse pas 60.000 pouds, mais ne peut manquer de monter rapidement Les autres matières colorantes artificielles sont importées de l'étranger, et principalement d'Allemagne.

Parmi les produits chimiques et pharmaceutiques dont la fabrication a été tentée en Russie dans le courant des dix dernières années, et dont la production est certainement appelée à prendre un certain développement, on peut citer les suivants : le *toluol*, le *trinitrotoluol*, le *nitrobenzol*, l'*essence de mirbane*, le *benzol*, les *huiles et essences volatiles*, l'*oxygène comprimé*, le *carbure de calcium*, l'*acide lactique*, l'*huile de cétone*, l'*iodure de potassium*, les *bromures de potassium* et de *sodium*, d'autres composés de l'iode et du brome, le *peroxyde d'hydrogène*, le *chloroforme*, toute la série des *couleurs d'aniline* modernes, les acides : *sulfurique*, *chlorhydrique* et *azotique* chimiquement purs, le *sulfure de carbone*, les *sels d'or* et de *platine*, l'*émétique et autres sels d'antimoine*, l'*acide salycilique*, le *sulfure de sodium*, etc.

Ces données sur l'état actuel de l'industrie chimique russe, quelque incomplètes et fragmentaires qu'elles soient, permettent, néanmoins, de prédire à cette jeune industrie un grand avenir. Le progrès sera d'autant plus rapide, que les ressources locales, les matières premières indigènes seront mieux exploitées, et que l'amélioration des voies de transport les rendra plus accessibles aux producteurs du pays (Communication de M. Vautier, vice-consul de France, d'après le *Messager des Finances*.)

NOUVELLES COULEURS

Couleurs hélindone. — Bleu hélindone 2 B. — Brun hélindone G pate. — Écarlate hélindone S pate. — Écarlate hélindone solide R pate. — Orangé hélindone R pate. — Rouge hélindone B pate (*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.*)

Écarlate hélindone S pâte. Échantillons nos 17 a 34. — Cet écarlate est destiné particulièrement aux fibres végétales ; il teint aussi la soie, mais n'offre pas d'intérêt pour la teinture de la laine. En sortant de la cuve, les fibres végétales sont teintes en rouge garance, devenant écarlate vif par un savonnage au bouillon. Cette nuance écarlate est aussi solide à l'usage que le rouge turc bleuté ; la lumière à la longue la ternit, mais un lessivage l'avive de nouveau. Un traitement au cuivre la rend plus solide à la lumière. La résistance au lavage, au frottement, au savonnage, au débouillissage et au chlore ne laisse rien à désirer.

Applications. — La cuve-mère est montée comme suit :

25 kgr. *écarlate hélindone S pâte* sont délayés dans :
50 lit. eau chaude. On ajoute :
4 — soude caustique à 40° B. et
2 lit. 5 huile turcone N, on remue bien et ajoute peu à peu :
3 kgr. hydrosulfite conc. poudre, et on chauffe à 50-60° C.

Si l'eau est calcaire, il faut la corriger.

a) *Teinture des filés sur barque.* — L'eau pour monter la cuve ne doit pas être calcaire sans quoi, elle doit être corrigée et on élimine l'oxygène, existant toujours dans l'eau, par addition d'un peu d'hydrosulfite. Pour 1.000 litres d'eau servant à teindre 50 kilogrammes de filés, on emploie 200 à 300 grammes de carbonate de soude calcaire et 200 grammes d'hydrosulfite concentré en poudre. On brasse bien, laisse déposer 40 à 60 minutes et décante.

On ajoutera toute la cuve-mère ci-dessus. On brasse bien, entre les filés mis sur des bâtons coudés, lisse une demi-heure à froid, exprime sur les bâtons au-dessus du bain et ensuite régulièrement à la cheville. On laisse oxyder à l'air et passe ensuite dans une barque contenant 1.000 litres d'eau et 2 kilogrammes de savon, savonne une demi-heure au bouillon, la nuance devient écarlate vif. Au lieu de savonner, on peut aussi traiter à l'eau bouillante, ou vaporiser sous pression.

Si on traite les filés à froid avec 2 p. 100 de sulfate de cuivre, la nuance se ternit légèrement, mais la solidité à la lumière s'améliore. Ce traitement empêche en outre la corrosion du coton, par exposition prolongée à la lumière.

Si l'on conserve le bain, on n'emploie, pour les parties suivantes, que la moitié des quantités indiquées plus haut.

b) *Teinture des tissus au jigger.* — On remplit le jigger d'eau purifiée comme ci-dessus et de plus ou moins de cuve-mère, qui est montée comme il a été indiqué plus haut, mais en doublant la quantité d'hydrosulfite. On passe 4 à 6 fois, à 30° C. Le bain doit être olive jaunâtre et limpide. Le coton est jaune sale au sortir du bain. On exprime et on aère 2 à 3 minutes sur un coursier à aire. Ensuite on rince et savonne 20 à 30 minutes avec 2 grammes de savon par litre, en faisant bouillir vivement.

c) *Teinture du coton en bourre.* — On monte la cuve comme pour les filés et teint sur une cuve à panier, munie de rouleaux exprimeurs, comme celle employée pour la teinture de l'indigo sur laine en bourre.

d) *Teinture des cannettes, bobines et chaînes sur*

appareils à circulation. — Les cuves se montent comme pour la teinture sur barques, et tous les appareils à circulation employés pour la teinture d'indigo peuvent servir.

L'écarlate hélindone S pâte doit être employé seul et en teinture nourrie, c'est-à-dire qu'il ne faut pas l'utiliser.

Pour les articles devant être beaucoup exposés à la lumière et qui ne sont pas lavés régulièrement; il faut les traiter au sulfate de cuivre, après teinture pour rose saumon, etc.

Écarlate hélindone solide B pate. — Cette marque teint les fibres végétales et les fibres animales. Pour la teinture du coton, on prépare une cuve-mère, comme il a été indiqué pour l'*écarlate S*, en opérant la réduction à 65-75° C. La teinture s'effectue à 60-65° C. avec de l'eau non calcaire.

Les nuances obtenues peuvent être *claires* ou *foncées*, elles sont très solides à l'usage et aux divers agents de finissage, ainsi qu'aux agents chimiques.

Teinture de la laine. — Pour teindre la laine, on montera une cuve-mère avec :

25 kgr. *écarlate hélindone solide R pâte*
5 kgr. 500 soude caustique à 40° B
7 lit. huile turcone N, puis peu à peu
3 kgr. 500 hydrosulfite concentré en poudre.

Pour 30 kilogrammes de laine, on prendra une cuve de 3.000 litres, garnie avec 1 kilogramme de colle-forte préalablement dissoute et de la quantité nécessaire de la cuve-mère ci-dessus. Pour débarrasser l'eau des sels calcaires et de l'oxygène dissous, on lui ajoutera 200 à 300 grammes de carbonate de soude calcaire et de 200 grammes d'hydrosulfite concentré. On laisse déposer et décante.

On entre dans la cuve de teinture chauffée de 60 à 65° C., manœuvre 20 à 30 minutes, exprime et laisse oxyder à l'air. La nuance définitive peut être développée par un traitement d'une demi-heure à 80-100° C. avec 2 à 4 p. 100 d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Ce traitement n'est cependant pas indispensable, l'écarlate vif se développant aussi au finissage, sous l'action de la vapeur.

La teinture des peignés, des filés et des pièces se fait exactement, comme pour l'indigo, en partant de la cuve-mère ci-dessus.

L'*écarlate hélindone solide R* fournit, sur laine, un écarlate vif, solide à la lumière, au foulon, à l'eau, au soufre, à l'usage.

Teinture de la soie. — On monte la cuve-mère comme pour le coton, en employant seulement 6 litres de soude caustique à 40° B., le reste se fait comme pour le coton.

Après l'oxydation des écheveaux tordus, on savonne 20 minutes au bouillon avec 15 grammes de savon de Marseille par litre et avive ensuite à l'acide sulfurique.

Impression. — L'*écarlate hélindone solide R pâte* s'imprime à l'état réduit, en milieu *légèrement alcalin*. L'*écarlate R* peut être employé seul et en combinaison avec l'*orangé hélindone R*, le *rouge hélindone 3 B* et d'autres colorants à cuve, en impression directe et pour colorer les rongeants réducteurs.

Couleur d'impression.

400 gr. *écarlate hélindone solide R pâte*
100 — glycérine
80 — soude caustique à 40° B.
40 — hydrosulfite conc. poudre
30 — sel dissolvant B
180 — britishgum en poudre
40 — eau, chauffer à 60° C., jusqu'à réduction et dissolution, et ajouter à froid
30 — huile d'olive et
25 à 50 — hydrosulfite NF conc.,
25 à 50 — gomme 1 : 2.
1 k.

Vaporiser deux fois trois minutes ou une fois cinq minutes en vapeur humide au Mather-Platt exempt d'air, rincer à fond, passer au besoin à 60° C. dans 1 gramme de bichromate par litre et savonner au bouillon. Si on imprime dans de bonnes conditions, on peut diminuer la quantité d'hydrosulfite.

Le colorant est intéressant, en indiennerie, à cause de sa solidité à la lumière, au lavage et au chlore, et de sa nuance vive.

Rouge hélindone B pate. — Il teint les fibres animales et végétales, sur cuve, et il peut être mélangé avec les autres colorants hélindone. Sur coton, combiné avec l'*écarlate hélindone R*, ou l'*orangé hélindone R*, il fournit des rouges et des grenats très solides. Sur laine il donne des nuances variées, par mélange avec le *bleu hélindone 2 B*, le *brun hélindone G* et l'*orangé hélindone R* (voir page 54).

Teinture du coton. — La cuve-mère sera montée avec :

5 kgr. » *rouge hélindone B pâte*, délayée dans
50 lit. » eau ; on ajoute :
1 kgr. » huile turcone N
2 lit. » soude caustique à 40° B, puis peu à peu en remuant
1 kgr. 250 hydrosulfite concentré en poudre.

On chauffe 30 minutes à 65-70° C.

La teinture s'effectuera à 60-65° B. avec de l'eau purifiée ; la nuance sera développée par un savonnage au bouillon, à 2 grammes de savon par litre.

Les tissus seront teints aux jigger et le coton en bourre dans les mêmes appareils que l'indigo.

Teinture de la laine. — La cuve-mère sera préparée avec :

5 kgr. *rouge hélindone B pâte*
50 lit. eau
1 l. 5 huile turcone
1 l. 5 soude caustique à 40° C.
1 kgr. hydrosulfite concentré en poudre.

On chauffe une demi-heure à 65-70° C.

On teindra dans une cuve à pression chauffée à 60° C. avec de l'eau purifiée. La nuance sera oxydée à l'air.

Impression. — Le *rouge hélindone B pâte* ne se laisse pas ronger par les oxydants; le rongeant à l'hydrosulfite et à l'anthraquinone ne donne qu'un blanc très imparfait. Le résultat le plus satisfaisant est obtenu avec la réserve au chlorure de zinc et addition au bain de foulardage de *sel dissolvant B* pour dissoudre le produit de réduction du *rouge hélindone B*. Le *rouge hélindone B* peut être employé pour colorer les rongeants à l'hydrosulfite pour couleurs à la glace et couleurs dianile, ainsi que pour enluminages colorés sous noir Prud'homme. En impression-vapeur, les couleurs fortement alcalines, comme le montre la formule ci-dessous :

150 kgr. *rouge hélindone B pâte*
100 — glycérine
50 — hydrosulfite NF conc. 1 : 1
250 — sulfite de potasse à 45° B
160 — britishgum en poudre
140 — eau. Chauffer à 60° C. jusqu'à réduction complète et dissolution, refroidir et ajouter à froid :
50 — huile d'olive NF
100 — hydrosulfite concentré 1 : 1.
1 kgr.

Après l'impression, on vaporise deux fois trois minutes à 102° C. au Mather-Platt, rince à fond et savonne 10 minutes au bouillon.

Brun hélindone G pate. — Il teint, sur cuve, la laine, le coton et la soie, en nuances très solides au foulon, au lavage, aux acides, au chlore, à la lumière et à l'usage. Il s'unit facilement au *rouge hélindone B*, à l'*orangé hélindone R* et au *bleu hélindone 2 B*, pour donner des nuances variées montant uniformément.

La teinture s'effectue à 60-65° C., on développe la nuance par un savonnage au bouillon, à 2 gr. de savon par litre.

A noter que la cuve-mère ne se conserve pas et doit être préparée, au fur et à mesure des besoins, avec :

	Brun hélindone G.	10 kgr.»
On délaie dans :	Eau	50 lit. »
	Huile turcone	1 lit. »
	Soude caustique 40° B.. .	2 lit. »
	Hydrosulfite conc. poudre.	2 k. 250

La réduction s'effectue en une demi-heure à 50-60° C.

Pour la laine on diminue de 25 p. 100 les quantités de soude et d'hydrosulfite. L'eau calcaire doit être corrigée.

Orangé hélindone R pâte. — Comme le *rouge hélindone 3 B* (voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 17), l'*orangé* est un colorant à cuve teignant en nuance solide et vive la laine et le coton, à la façon de l'indigo, auquel d'ailleurs il peut être mélangé.

La cuve-mère se prépare avec :

	Laine	Coton
	—	—
Orangé hélindone R pâte	20 kgr.	20 kgr.
Eau	20 —	30 —
Huile turcone	2 —	—
Soude caustique 40°B	4,5 kgr.	2 l.
Carbonate de soude calc.	—	2 kgr.
Hydrosulfite de soude conc. poudre .	2 kgr.	2 —

Chauffer une demi-heure, à 65-70° C.

La laine sera teinte, à 50-60° C., en passes de 20 à 30 minutes, en ajoutant, dans la cuve de 3.000 litres, 10 litres colle forte (1 kilogramme colle dans 9 kilogrammes d'eau). On exprime et laisse oxyder à l'air. Par combinaison avec l'*indigo MLB*, ou mieux *M L B 2 B*, on obtient des gris argent, gris pigeon, gris ardoise ou bleu noir. Avec le *rouge hélindone 3 B*, on a des nuances allant de l'orangé rougeâtre au rouge garance et au grenat bleuté.

Le coton se teint à 30-40° C., sans excès de soude, qui précipiterait le leucodérivé ; un excès de carbonate ne nuit pas. On essore, oxyde à l'air et savonne au bouillon pour développer complètement la nuance.

La solidité aux divers agents, au lavage, à la lumière, au chlore est très satisfaisante.

Azo fuchsine 4 G extra (*Farbenfabriken. v. F. Bayer*).
(*Éch.*, n° 35.)

Les qualités de ce colorant sont : bon unisson, solidité à la lumière, au décatissage et au soufrage, nuance rouge jaunâtre pure.

Son emploi est recommandé pour la nuançage des *alizarine saphirol, anthracyanine, jaune lumière solide*, etc., employés sur tissu amazone. Le coton est entièrement réservé ; la soie l'est aussi, si on teint en bain acétique étendu.

Outre la teinture des tissus, on peut encore employer ce colorant pour les fils zéphyr ne devant pas être lavés. Sur soie non lavée, on obtiendra aussi des roses et rouges vifs.

Les teintures sur laine sont rongées avec la rongealite C.

Anthracyanine 3 GL (*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*).
(*Ech.*, n° 37.)

Cette nouvelle marque possède une nuance vive, unissant bien, d'une bonne solidité à la lumière, n'atteignant pas cependant celle des *alizarine saphirol* ; mais son prix de revient est moindre. Cette couleur est recommandée pour la teinture des tissus pour dames, des étoffes d'ameublement, des fils zéphyr. Le coton reste absolument blanc.

L'*anthracyanine 3 GL* convient aussi pour l'impression directe sur laine, avec l'oxalate d'ammoniaque ou l'acide acétique.

La teinture s'effectue avec sulfate de soude, 10 à 15 p. 100, et acide sulfurique, 3 à 5 p. 100 et 0,5 à 1,5 p. 100 de colorant.

Bordeaux algol en pate. — Rose algol R en pate (*Farbenfabriken v. F. Bayer & Cie*).
(*Ech.*, n°s 38 *et* 40.)

Ces nouvelles couleurs possèdent les précieuses qualités des colorants de ce groupe. La teinture s'effectue, à froid, sur cuve alcaline à l'hydrosulfite (voir *R. G. M. C.*, t. **12**, p. 23, et t. **13**, p.).

Les deux colorants peuvent être combinés avec les autres couleurs algol.

Benzo jaune lumière 4 GL extra (*Farbenfabriken v. F. Bayer & Cie*).
(*Ech.*, n° 39.)

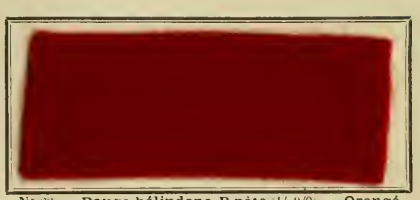
Ce jaune pour coton possède à peu près les mêmes propriétés que le *benzo jaune solide 5 GL* (voir *R. G. M. C.*, t. **8**, 1904, p. 367), mais son rendement est meilleur, sa nuance moins verdâtre et sa solubilité plus grande ; aussi peut-il être employé pour la teinture en appareils. Sur soie, il fournit des nuances jaune vif, assez solides à l'eau ; et sur mi-soie, il teint les deux fibres avec la même intensité.

Les métaux n'ont pas d'action sur la nuance : celle-ci est rongée en blanc pur par la rongealite C, le sel d'étain et la poudre de zinc. On peut aussi utiliser le colorant en nuance clair, au foulard, ou pour l'impression directe du coton.

Orangé rosanthrène R (*Soc. pour l'ind. chim. à Bâle*).
(*Ech.*, n° 41.)

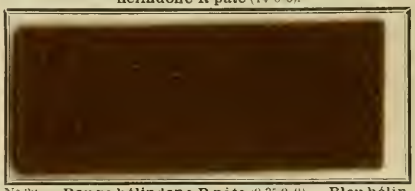
C'est un colorant qui, comme ceux de cette série, se développe après teinture avec le β-naphtol — nuance

N° 27. — Rouge hélindone B pâte [*M.*].



N° 28. — Rouge hélindone B pâte (14 0/0). — Orangé hélindone R pâte (14 0/0).

N° 29. — Orangé hélindone R pâte [*M.*].

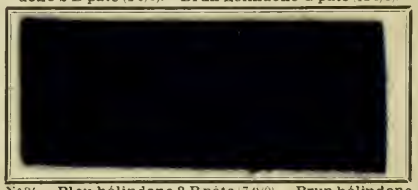


N° 30. — Rouge hélindone B pâte (0,35 0/0). — Bleu hélindone 2 B pâte (0,7 0/0). — Brun hélindone G pâte (20 0/0).

N° 31. — Brun hélindone G pâte [*M.*].

N° 32. — Rouge hélindone B pâte (0,8 0/0). — Bleu hélindone 2 B pâte (2 0/0). — Brun hélindone G pâte (12 0/0).

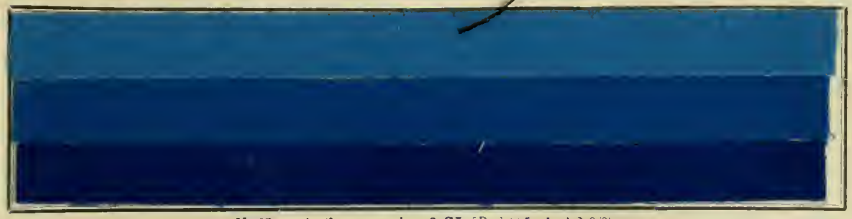
N° 33. — Bleu hélindone 2 B pâte [*M.*].



N° 34. — Bleu hélindone 2 B pâte (7 0/0). — Brun hélindone G pâte (7 0/0).

N° 35. — Azo fuchsine 4 G extra [*By.*] (1 0/0).

N° 36. — Noir sulfone cyanine 2 B [*By.*] (5 0/0).



N° 37. — Anthra-cyanine 3 GL [*By.*] (0,5 ; 1 et 2 0/0).

orangée — ou avec le développateur pour jaune C — nuance jaune correspondant à celle de la *primuline chlorée*. L'*orangé rosanthrène R*, combiné au *bordeaux rosanthrène B*, ou *noir indigène NB*, permet d'obtenir, par développement au β-naphtol, des bains variés, solides au lavage.

La résistance à la lumière est assez bonne, on teint, comme d'habitude, au bouillon sur bain de sulfate et de carbonate de sodium, rince, diazote et développe.

Écarlate direct solide 8 B (*Soc. pour l'ind. chim.*).

(*Éch.*, *n°* 42.)

La nuance de ce colorant direct est plus bleuâtre que celle de l'*écarlate direct solide 3B*. Sa bonne solubilité permet son emploi dans la teinture avec appareils mécaniques. On teint, avec addition au bain, de sulfate de soude cristallisé (20 à 40 p. 100) et de carbonate de soude (1 à 2 p. 100).

La nuance résiste bien à l'acide acétique et au repassage, à la lumière et au lavage, elle offre une bonne solidité aux acides bouillants dilués, tout en offrant une moindre résistance que les autres marques de la même série.

Bleu mi-laine BT (*Badische Anilin & Sodafabrik*).

Ce colorant est destiné à la teinture de la mi-laine sur bain additionné de sulfate de soude (20 p. 100 de sel cristallisé); le tissu est bien couvert.

La solidité de la couleur à la lumière est bonne, celle au décatissage suffit aux exigences moyennes.

Brun d'oxamine GN (*Badische Anilin & Sodafabrik*).

L'intérêt de ce nouveau colorant substantif réside dans sa résistance aux acides meilleure que celle du *brun G*. Sa nuance est analogue, mais un peu plus pure. Sa solubilité assez bonne permet son emploi dans la teinture en appareil et dans l'écume.

La solidité au lavage est moyenne.

Ce colorant ne convient qu'au coton, il se laisse ronger en blanc pur par la rongealite.

Rouge sorbine 2 BN (*Badische Anilin & Sodafabrik*).

Cette nouvelle marque est plus pure, plus jaunâtre et meilleur marché que l'ancienne marque *BB*. Mêmes propriétés, sauf qu'en impression, elle se laisse ronger par la rongealite, ce qui n'a pas lieu pour le *rouge sorbine BB*.

Le colorant ne convient que pour la teinture de la laine, en petit teint.

Colorants cibanone : Brun cibanone B et V (*Société pour l'industrie chimique*).

(*Éch.*, *n*os 43 *et* 45).

Les *colorants cibanone*, comme les *colorants ciba*, se teignent sur cuve, mais ils n'ont d'affinité que pour les fibres végétales. Les nuances obtenues sont très solides au lavage, au foulon, au décatissage, au soufrage et au frottement, et bien solides aux alcalis et au mercerisage, ainsi qu'à la sueur. La solidité au chlore est bonne.

Pour teindre 100 kilogrammes de coton, on prendra :

Eau	2.000 litres.
Lessive de soude à 36° B	16 lit.
Hydrosulfite de sodium en poudre. .	2 kgr.
Sel marin.	20 kgr.

et on chauffe à 60° C. On verse alors lentement, à travers un tamis fin, la solution du colorant réduit, préparé avec :

Colorant	2 à 3 kgr.
Lessive de soude à 36° B .	1 lit.
Eau chaude	50 —
Hydrosulfite de soude en poudre (80-85 p. 100). .	2 kgr.

On chauffe lentement à 60° C. et laisse reposer 20 à 30 minutes.

La teinture s'effectuera à 40-60° C. et demandera environ trois quarts d'heure ; après ce temps, on teint, laisse oxyder à l'air une demi-heure, rince à fond et savonne au bouillon une demi-heure avec 2 à 4 grammes de savon par litre et 1 à 2 grammes de carbonate de soude calciné.

Le lin et la soie de cellulose se teignent comme le coton.

Les teintures ne se laissent pas ronger.

Bleu au chrome a l'acide 3 G, R, BRN et X extra (*Farbenf. v. F. Bayer & Cie*).

(*Ech.*, *n*os 44, 46 *et* 48.)

Comme nuance, le *bleu 3 G* est verdâtre; le *bleu R* est un peu plus rougeâtre que l'ancienne marque *BR* (voir *R. G. M. C.*, t. **11**, 1907, p. 392) et moins rougeâtre que la marque 2 *R* (*loc. cit.*); le *bleu BRN* a une nuance très voisine de la marque *BR*. Les *bleus R* et *BRN* tranchent bien et unissent bien, d'où leur emploi dans la teinture des nuances mode; le *bleu 3 G* se prête très bien à la teinture en vert bleu.

Comme qualités, ces bleus sont solides à l'épaillage, au décatissage, au soufrage et particulièrement au foulon; la solidité à la lumière n'est pas aussi grande que celle des anciens bleus *BR* et 2 *R*, la solidité au potting est satisfaisante.

Les *bleus 3 G*, *R* et *BRN* se teignent en un seul bain ou en deux bains, le *bleu X extra* se teint de préférence en chromatant sur le même bain.

Ces colorants sont recommandés pour la teinture de la laine en bourre, peignée et filée et des étoffes dont la teinture doit être solide au porter, ainsi que pour l'impression Vigoureux. La teinture s'effectue sur bain acétique de sulfate de soude, on chrome ensuite.

Noir au chrome a l'acide RL (*Farbenfabriken v. F. Bayer & Cie*).

(*Éch.*, *n°* 51.)

L'intérêt spécial de ce noir est sa bonne solidité à la lumière, au frottement et aux divers agents chimiques. Sa solubilité permet son emploi dans les appareils à circulation.

Le coton est réservé presque complètement.

On teint sur bain de sulfate de soude (10 p. 100) et d'acide sulfurique (1 à 2 p. 100), et chrome ensuite 30 à 40 minutes en bouillon.

En impression Vigoureux, sur acétate de chrome, il fournit des nuances marengo fournies.

Diazo bleu pur B et 3 G (*Farbenfabriken v. F. Bayer & Cie*).

L'avantage de ces colorants sur les *diazo bleu* et *diazo bleu indigo* réside dans leurs nuances plus

pures et une solidité à la lumière un peu meilleure. Après diazotage et développement, les nuances, surtout les peu foncées, résistent très bien au bouillon.

Les rongeants ordinaires (rongealite, poudre de zinc, sel d'étain) donnent des blancs purs ; aussi les colorants sont recommandés, en impression, pour le nuançage des *diazo bleu indigo* 2 *RL* et *RL*.

Procédé de teinture des couleurs benzidine.

Vert katiguène foncé 5 B extra conc. (*Farbenfabriken v. F. Bayer & Cie*).

Ce colorant se distingue des anciennes marques par son bon rendement et sa propriété de foncer ; avec 4 p. 100, on a un vert russe nourri facile à nuancer avec le *jaune* ou le *bleu katiguène*.

Les sels métalliques font virer la nuance au bleu, leur emploi n'est pas recommandable.

On teint à la façon habituelle des colorants katiguène.

Orangé pyramine GG et RT (*Badische Anilin & Sodafabrik*).

Le principal avantage de ces colorants sur les anciennes marques *3 G* et *R* réside dans leur bas prix.

L'*orangé GG* est un peu plus rougeâtre que l'*orangé 3 G*, et il change plus facilement de nuance à la longue.

La solubilité de la marque *RT* est un peu plus grande que celle de la marque R; sa nuance est un peu plus terne.

Les deux nouvelles marques se copulent avec la paranitraniline diazotée, comme les anciennes.

Chrysoïdine BTM et RTM (*Badische Anilin & Sodafabrik*).

Les deux nouvelles marques de *chrysoïdine* ont une nuance brune qui permet de les employer seules, alors que le ton rougeâtre de la *chrysoïdine* ordinaire oblige de la nuancer avec de la *vésuvine*.

Leur emploi est le même, c'est-à-dire que les nuances sont développées à la *p*-nitraniline, puis rongées à la rongealite C.

Vert bleu d'anthraquinone BX poudre (*Badische Anilin & Sodafabrik*).

Ce colorant pour laine est très soluble, il possède les mêmes propriétés que l'ancienne marque *GXN*, mais sa nuance est plus bleuâtre.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

II. PRODUITS CHIMIQUES

B. *Organiques*.

II. HUILE POUR ROUGE TURC (Historique).

B. Wuth (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **8**, p. 141, 1909), revendique, au nom de son père, la priorité de l'invention de l'huile pour rouge turc. Ce produit aurait été lancé dans le commerce en août 1876 par la maison des frères Elbers de Hagen.

Dondain (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **8**, p. 175, 1909), montre au contraire que l'invention de l'huile pour rouge turc doit être attribuée à F. Storck, et que ce produit fut lancé la première fois par la maison P. Lhonoré, du Havre.

B. Wuth (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **8**, p. 201, 1909), revient sur la question, et reconnaît la priorité de F. Storck relativement à l'huile pour rouge turc à l'ammoniaque ; mais il revendique toujours, au nom de son père, la priorité de l'huile pour rouge turc à la soude.

P. Carré.

II. EXTRAITS TANNIQUES (Procédé de fabrication) par **NITRITFABRIK A.G.** (B. F. 405110). — La majeure partie des extraits tanniques destinés à la tannerie et à la teinturerie sont obtenus par l'extraction, au moyen de l'eau, des substances contenant du tannin ; ces extraits aqueux sont utilisés en partie directement à l'état de solution et en partie à l'état solide. Les extraits aqueux ont l'inconvénient de se décomposer très facilement, ce qui donne lieu à la décomposition d'une partie du tannin qui y est contenu. Cette décomposition se produit déjà pendant la macération des substances tanniques, mais tout spécialement pendant l'évaporation en vue de l'obtention d'extraits concentrés solides. La perte en tannin est très considérable ; en outre, la couleur de l'extrait subit une altération. Jusqu'à présent, cette décomposition n'a pu être évitée même par l'addition d'agents conservateurs, et le produit obtenu n'est pas seulement déprécié par la teneur moindre en tannin, mais il est aussi presque inutilisable dans un grand nombre de cas.

On a établi, par des expériences complètes, que la décomposition des extraits peut être évitée, si l'on soumet les matières tanniques, avant l'extraction ou lixiviation à l'action d'une température élevée. Cette dernière neutralise le ferment ou le moisi qui provoque la décomposition du tannin et qui résiste en solution à la température élevée. Tandis qu'il n'était pas possible autrement d'extraire par exemple des myrobalans au moyen de l'eau, sans subir une perte de tannin d'environ 20 p. 100, de sorte que le produit obtenu donne, à la dissolution, une solution complètement trouble, qui subit, pendant le chauffage, une autre décomposition du tannin; on peut traiter avec l'eau la même matière, après qu'elle a été chauffée d'abord pendant quelque temps à une température supérieure à environ 40°, sans qu'il se produise la moindre décomposition du tannin.

Le produit sec, préparé au moyen de ces extraits, est soluble presque à l'état clair et possède la même teneur en tannin qu'un tannin préparé au moyen de l'extraction avec l'alcool de 80 p. 100. Il présente même sur ce dernier tannin cet avantage que ses dissolutions aussi ne sont pas décomposées même pendant le chauffage, tandis que le produit, extrait avec l'alcool de 80 p. 100, subit, après la redissolution dans l'eau, pendant le chauffage, les mêmes décompositions que le produit au moyen de l'eau d'après la méthode ordinaire.

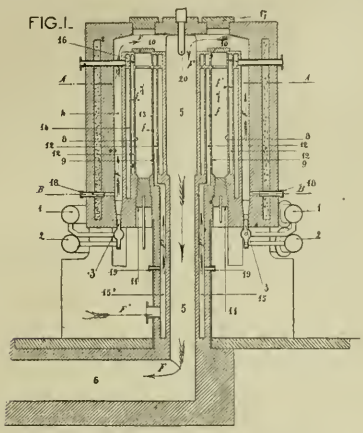
De même que pour les myrobolans, on obtient l'effet le plus favorable par le présent procédé pour les autres matières tanniques, par exemple les galles, le divididi, les algarobies, le québracho, le catéchou, les avelanèdes, etc.

Il est possible, par exemple, d'obtenir d'après ce procédé une solution de tannin complètement exempte d'acide gallique, qui, même après un long repos et pendant l'évacuation, ne montre aucune formation d'acide gallique et est plus pure sous ce rapport que celle obtenue au moyen de l'alcool.

III. MATIÈRES COLORANTES

A. *Minérales.*

III. **OUTREMER. (Fabrication des bleus d')**, par M. **J. LUCIANI** (B. F. 403247). — Il s'agit d'un four spécial chauffé au gaz et permettant à l'air chaud de traverser, d'une manière uniforme, toute la masse



Four pour la fabrication des outremers.

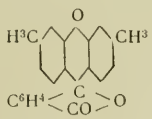
et de l'oxyder. Le four se charge par la partie supérieure. On enlève les couvercles 17 et 10 et, à l'aide d'une manche flexible, on fait arriver la matière, amenée par un wagon à fond mobile, dans la cornue annulaire 7, que traverse les gaz chauds à travers les ouvertures 13.

Pour décharger le four, il suffit d'enlever les tampons de fermeture 11; des regards 18 permettent le contrôle de la cuisson et d'opérer des prélèvements de la matière, si besoin est.

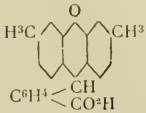
B. *Organiques artificielles.*

III. **ANHYDRIDE PHTALIQUE (Action sur le *m*-crésol)**, par M. **W. LAMBRECHT** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 3591, 1909).

Bentley, Gardner et Weizemann (*Journ. Chem. Soc.*, t. **91**, p. 1636, 1907) ont montré que la condensation de l'anhydride phtalique avec le *m*-crésol, en présence d'acide borique, fournit principalement l'acide oxy-2-méthyl-4-benzoyl-2-benzoïque et du diméthyl-3-6'-fluorane. L'auteur s'est proposé de voir si, en effectuant cette condensation sous l'influence de l'acide sulfurique ou du chlorure stannique, il ne serait pas possible d'obtenir une *m-crésolphtaléine*. La condensation au chlorure stannique fournit bien la phtaléine attendue, mais en très faible quantité; il se forme surtout du *diméthyl-3-6'-fluorane*.



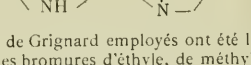
qui, après plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène et d'alcool, fond à 213-214°. Son *chlorhydrate* donne, avec le chlorure stannique, un *sel double* $C^{22}H^{16}O^3SnCl^4HCl$ fusible à 177°. Sa *phénylhydrazide* $C^{28}H^{22}O^2N^2$ cristallise dans le xylène en aiguilles fusibles à 240°; son *anilide* $C^{28}H^{24}O^2N$ cristallise dans l'alcool dilué en prismes blancs fusibles à 229°. La bromuration du diméthylfluorane fournit un *dérivé dibromé* $C^{22}H^{14}O^3Br^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 330°. La réduction du diméthylfluorane par la soude alcoolique et la poudre de zinc donne l'*acide diméthylhydrofluoranique*.



qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 232°, solubles dans le benzène et dans le chloroforme, peu solubles dans l'alcool. P. CARRÉ.

III. **INDIGO (Action du réactif de Grignard sur l')**, par MM. **F. SACHS** et **H. KANTOROWICZ** (*Ber.*, 1909, **42**, 1565-1576).

Les auteurs ont trouvé que, quand on ajoute l'indigo à la solution éthérée du réactif de Grignard, il s'y dissout, en donnant une coloration jaune brun et avec élévation de température. Lorsqu'on emploie le bromure de phényl-magnésium, il se forme deux substances. La principale est constituée par un produit orangé, soluble dans la potasse alcoolique, l'autre par une petite quantité d'un acide incolore. La constitution de ces deux substances n'a pas été bien établie, mais on admet comme très probable pour le produit principal orangé la constitution suivante :



Les réactifs de Grignard employés ont été les dérivés magnésiens des bromures d'éthyle, de méthyle, de propyle, d'isobutyle, d'isoamyle, de phényle, et de p. tolyle, et du chlorure de benzyle.

Les produits obtenus ont des couleurs variant de l'orangé au rouge et ressemblent à celui décrit ci-dessus. Les auteurs déclarent également que le flavanthrène et le thio-indigo réagissent sur le Grignard et qu'ils poursuivent l'étude de ces réactions.

F. LEVALLOIS.

III. **JAUNE DE NAPHTOL S**, par M. **H. FINGER** (*J. prakt, Chem.*, 1909, **79**, 441-445).

En réduisant le jaune de naphtol S par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, Lauterbach obtint un acide aminonaphtolsulfonique, dont on a préparé un isomère en faisant la réduction au moyen des sulfures alcalins.

Comme ce dernier acide peut donner naissance à des matières colorantes azoïques teignant sur fibres chromées, on suppose que sa constitution est :

$$OH : NH^2 : NO^2 : SO^3H$$

$= 1 : 2 : 4 : 7$, tandis que son isomère serait : $OH : NO^2 : NH^2 : SO^3H = 1 : 2 : 4 : 7$.

L'auteur prouve que ces constitutions sont exactes.

Quand on diazote l'acide de Lauterbach par le nitrite d'amyle, on obtient un composé diazoïque cristallisé, jaune, qui, par ébullition avec de l'alcool et de la poudre

de cuivre, donne l'acide 2 nitro-1-naphtol-7-sulfonique formant de petites aiguilles jaune citron. La réduction par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique donne alors l'acide 2 amino-1-naphtol-7-sulfonique, qui, en solution alcaline, devient vert foncé par action de l'air.

Par condensation avec le nitrosodiméthylm-aminophénol à l'état de chlorhydrate, il donne une oxazine qui teint la laine en bleu intense en bain acide.

F. Levallois.

III. **THIONAPTHÈNE (Matières colorantes de la série du)**, par M. **P. FRIEDLANDER** (*Mon. Chem.*, t. **30**, p. 347, 1909).

L'auteur trouve que l'oxy-3-thionaphtène

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C(OH) \\ S \end{matrix} > CH$$

se comporte d'une manière analogue à l'2-naphtol, en ce qu'il se combine avec les composés diazoïques pour former des matières colorantes azoïques, et différemment de l'2-naphtol, mais de même façon que l'indoxyle en ce qu'il se condense avec les aldéhydes pour donner des composés qui ressemblent aux *indogénides* de Bäyer, mais qui renferment un atome de soufre à la place du groupement iminé. Ces nouveaux composés sont nommés *thioindogénides*. Le dérivé benzylidénique

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ S \end{matrix} > C = CH - C^6H^5$$

obtenu en chauffant l'oxythionaphtène-carbonate de sodium avec 5 fois son poids d'acide acétique glacial jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz carbonique, puis avec un léger excès d'aldéhyde benzoïque par rapport à la quantité théorique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, forme des aiguilles jaunes fusibles à 127°. Les dérivés de l'aldéhyde benzoïque fournissent des produits de condensation analogues. L'aldéhyde protocatéchique donne une matière colorante en aiguilles jaune orangé, fusibles au-dessus de 280°C., qui teint en orangé foncé le coton mordancé à l'alumine ; en brun café sur mordant d'oxyde de fer, en brun violet sur mordant d'oxyde de chrome et en rouge orangé sur mordant à l'oxyde d'étain.

Le benzène-azo-oxy-3-thionaphtène

$$C^6H^4 < \begin{matrix} C(OH) \\ S \end{matrix} > C - N = N - C^6H^5$$

préparé à la manière ordinaire au moyen du chlorure de diazobenzène et de l'oxythionaphtène, forme des aiguilles jaune orangé fusibles à 191-192°. Le composé obtenu au moyen du diazoïque de la *p*-nitraniline est en aiguilles rouge orangé.

P. Carré.

C. *Naturelles.*

III. **INDIGO (Rapport de la station de recherche de Sirjah sur l', 1908)**, par **CYRIL BERGTHEIL** (*J. Soc. of Dyers and Col.*, p. 177, 1909).

Les recherches relatives à l'indigo naturel sont actuellement dans un état de transition ; il a été fait péniblement, au point de vue biologique, un essai, qui peut donner quelque espoir pour l'avenir. Le rapport suivant est l'exposé d'un travail de nature biologique, et des questions voisines qui se rapportent à la culture et à la fabrication.

Essais de teinture. — Au cours de l'année précédente, on a effectué de nombreux essais comparatifs de teinture avec l'indigo naturel et avec l'indigo synthétique, mais sans résultats décisifs.

On a employé la pâte ordinaire B. A. S. F. à 20 p. 100 et l'indigo naturel stérilisé : les teintures ont été faites exclusivement sur laine en cuve à l'hydrosulfite. Les cuves renfermant environ 130 gallons de liquide, il a été fait trois mouillages d'une durée respective de 1/2 heure, de 3/4 d'heure et de 1 heure, avec 2.000 grammes de laine pour chaque mouillage. On a constaté qu'il est difficile de régler la quantité d'hydrosulfite, de façon à rendre uniformes les conditions de la teinture dans chaque cas. Si l'on ajoute au bain une même quantité d'hydrosulfite, suffisante pour réduire complètement l'indigotine dans chacun des cas, on trouve invariablement que le produit naturel donne de meilleurs résultats ; cela ne semble pas dû à un plus grand pouvoir colorant, mais à ce qu'une quantité donnée de cet indigo est capable d'oxyder, et par conséquent de rendre inactif plus d'hydrosulfite que la quantité de substance synthétique renfermant autant d'indigotine.

C'est pourquoi il est impossible de dire que, dans les mêmes conditions, on obtient des résultats identiques; tout ce qu'on peut dire, c'est qu'il a été réalisé des conditions dans lesquelles, avec la même quantité d'indigotine en solution et avec le même degré d'alcalinité, les résultats obtenus pour les trois premiers mouillages sont identiques. On ne peut donc savoir quel est le meilleur colorant. Il a été remarqué cependant que, dans le cas de l'indigo naturel, la couleur semble plus solidement fixée et résiste mieux au lavage que dans le cas de l'indigo synthétique. Ces remarques ne sont pas faites avec le désir d'empêcher que l'égalité ne soit complètement admise, mais parce que les teinturiers se servant de cuves chimiques ont fréquemment assuré que l'indigo naturel fait plus d'usage, et il se peut que l'explication de ce phénomène repose sur des points qui ont échappé à l'auteur. Un mémoire récent, sur un essai de comparaison d'une durée de six mois et portant sur la teinture de quelques milliers de livres de matière, avec chaque couleur, montre une supériorité considérable de l'indigo naturel quand les résultats sont évalués par rapport à l'indigotine.

Fabrication. — La fabrication ne peut commencer qu'à une époque avancée de l'année, à cause de la très courte saison des pluies et du manque d'eau qui en résulte ; c'est à la même raison qu'est due la croissance très lente du « Khoonties ». En outre de la filtration et de la préparation de la poudre d'indigo, le seul point important qui ait été examiné relativement à la fabrication est la charge des bains. Les expériences ont entièrement confirmé les observations des années précédentes sur l'avantage de faire la charge à l'abri de la lumière, avec la plante de Java de bonne qualité. Les résultats moyens exprimés en p. 100 efficaces sont les suivants :

	Charge par 1.000 pieds cubes de liqueur		
	80 Maunds	100 Maunds	120 Maunds
Plant supérieur renfermant : 40 % de feuille 0.8 % d'indigotine	89.2	80.2	75.3
Plant inférieur renfermant : 35 % de feuille 0.7 % d'indigotine	70.8	81	67.8

On sait que le rendement moyen des procédés travaillant dans les meilleures conditions est presque de 85 p. 100. Ces résultats confirment l'opinion fréquemment exprimée par M. Rawson et l'auteur, d'après la-

quelle ce rendement peut être pratiquement obtenu si l'on a soin de suivre leurs recommandations.

L'auteur pense qu'il est inutile d'espérer un rendement supérieur à 85 p. 100 par les méthodes existantes, et que l'on devrait interrompre les essais industriels.

Filtration. — Les expériences relatives à la filtration n'ont pas été très heureuses. La filtration est trop lente pour être pratique. Si l'on rapproche les résultats de ces expériences de ceux obtenus par Rawson avec un filtre-presse travaillant avec une pompe à vapeur sous pression, il semblerait que le précipité est d'une nature trop visqueuse pour être filtré de façon satisfaisante.

Dans ce cas il est important, pour éviter les pertes, de laisser reposer les liqueurs. Rawson a montré que l'emploi d'alcalis pendant l'oxydation est avantageux ; son procédé à l'ammoniaque est recommandé.

L'alun de fer s'est montré très avantageux pour la précipitation ; l'auteur en recommande l'emploi dans la proportion de 2 « seers » par 1.000 pieds cubes de liqueur.

Indigo pulvérisé. — Les expériences effectuées avec un petit appareil dessiccateur et pulvérisateur ont été si encourageantes qu'il a été commandé un grand appareil pour être monté dans l'une des plus grandes factoreries.

Agriculture. — Les expériences sur l'application des engrais à la culture de l'indigo, indiquées dans le dernier rapport, montrent que la production de l'indican ne peut être augmentée par aucun traitement ordinaire, et qu'en fait un engrais abondant tend à produire un résultat opposé. L'auteur déduit de ces expériences une théorie suivant laquelle la production de l'indigo est un phénomène qui accompagne un état de semi-inanition. Une série d'expériences a été entreprise afin de rechercher les stimulants de la production de l'indican. Les substances essayées sont les sulfates de cuivre, de fer (ferreux), de nickel, de magnésium et de manganèse.

Chaque plante fut traitée par 0 gr. 2 du sel en solution à 0,04 p. 100. Quand elle avait atteint 3 pieds de haut, elle était coupée à un pouce et demi du pied et analysée. Les résultats obtenus sont les suivants :

Traitement	Poids de plante	Feuille %	% d'Indigotine dans la feuille	Indigotine totale dans la plante
Sulfate de cuivre	256 gr.	45,3	0,607	0,704
ferreux	157 »	45,2	0,377	0,274
de nickel	125 »	42,4	0,300	0,150
de magnésium	179 »	46,3	0,420	0,348
de manganèse	190 »	43,2	0,290	0,238
Néant	136 »	42,5	0,322	0,186

En novembre les plantes furent coupées une seconde fois et analysées.

Traitement	Poids de plante	Feuille %	% d'Indigotine dans la feuille	Indigotine totale dans la plante
Sulfate de cuivre	80 gr.	52,5	0,216	0 gr. 090
» ferreux	47 »	51	0,311	0 » 074
» de nickel	52 »	51,9	0,274	0 » 074
» de magnésium	38 »	55,2	0,401	0 » 084
» de manganèse	71 »	52,1	—	—
Néant	38 »	50	0,402	0 gr. 076

En combinant les résultats des deux causes, et en exprimant l'indigotine totale fournie par les plantes, on obtient les résultats suivants :

Traitement	Indigotine totale fournie par la plante en 2 coupes
Sulfate de cuivre	0 gr. 794
de magnésium	0 gr. 432
ferreux	0 gr. 348
de nickel	0 gr. 233
Néant	0 gr. 262

Ces résultats sont remarquables à bien des points de vue. Tout d'abord le fait que le sel de cuivre, qui était le plus toxique, produit le plus d'effet, est significatif. Ces plantes étaient cependant cultivées sur un sol très riche. Il a été indiqué précédemment que plus le sol est pauvre, plus est élevée la teneur de la plante en indican, cela est en accord avec ce fait que les expériences à blanc n'ont donné que 0 gr. 26 d'indigotine, tandis que la moyenne est de 0 gr. 7 à 0 gr. 8 dans les champs de culture.

Biochimie. — Si l'on savait comment la plante produit l'indican, cela nous aiderait beaucoup à déterminer les conditions avantageuses à la production maximum ; ce qui n'a évidemment aucun rapport avec la formation de l'indigotine, puisque, dans les conditions normales, ce produit ne se rencontre jamais pendant la vie de la plante. Pourquoi se produit-il de l'indican et une enzyme dont la fonction spéciale paraît être de dédoubler cet indican en sucre et en indoxyle producteur d'indigo. La théorie qui semble la plus probable est que l'indoxyle est un produit d'élimination azoté de la plante, qui se combine au glucose et s'accumule sous la forme d'indican, jusqu'à la période de formation des graines où l'azote est nécessaire à la plante. Cette théorie paraît confirmée par différentes observations. En premier lieu l'indoxyle est très voisin de l'indol. On sait que l'indol est un produit d'élimination de quelques animaux ; il n'est donc pas improbable que l'indoxyle joue dans certaines plantes un rôle analogue. En second lieu, on sait que, chez les plantes productrices d'indican, la feuille tombe dès que la graine monte et décroît progressivement pendant la formation de la graine. On peut admettre maintenant, comme une loi naturelle, que la lutte pour l'existence de tout organisme vivant consiste dans un effort qui tend à sa reproduction. Dans le cas d'une plante, cet effort est caractérisé par la formation de la graine. De mauvaises conditions d'existence doivent donc tendre à accroître le développement de cet effort ; c'est précisément ce qui a été constaté.

Les expériences relatives à la sélection et à l'amélioration de la graine n'ont donné jusqu'à présent aucune espèce d'encouragement. Cela tient en partie à ce que ces expériences n'ont duré qu'un temps restreint, et aussi à la sécheresse de la saison. C'est pour cette dernière raison que la plante de Java a donné des résultats bien meilleurs que la plante de Sumatra.

P. Carré.

III. MATIÈRES COLORANTES NATURELLES.

— Le rapport annuel (1908) de l'Institut impérial renferme le paragraphe suivant :

Les principales contrées d'origine de colorants naturels sont le Nord et le Sud du Niger, Sierra Leone, les Indes et la Jamaïque.

L'importance des matières colorantes naturelles est devenue si faible que les recherches qui les concernent

sont plutôt de nature scientifique, et plus rarement de nature pratique. Il existe encore cependant quelques colorants naturels qui n'ont pas été complètement supplantés par les couleurs d'aniline et autres couleurs artificielles. Parmi les plus importants se trouvent le *campêche, le rocou, l'écorce de quercitron* et l'*indigo naturel*. A la suite des expériences sur l'acclimatation des indigos de Natal-Java aux Indes, la culture de l'indigo a paru prendre un nouvel essor. Ces espèces d'indigo fournissent en effet un rendement plus élevé en indigo, ainsi qu'il résulte de différents travaux. La diminution dans la demande du bois de campêche de la Jamaïque paraît tenir à ce que l'île tient le marché de ce bois en Europe : des pourparlers sont engagés pour la négociation directe avec les consommateurs. D'autres recherches sont relatives au mode de formation de la matière colorante rouge du campêche, à la préparation et à la valeur de l'écorce de quercitron, et à l'identification des échantillons de safran (*Chem. Trade Fourn.*, 21 août 1909).

P. Carré.

IV. FIBRES TEXTILES

B. *Artificielles.*

IV. **SOIE ARTIFICIELLE (Augmentation de l'élasticité et de la résistance à l'humidité de la)**, par M. **J. GEBAUER** (B. F. 403264 et add. 11164). — L'auteur propose d'ajouter, à la matière à filer, du caoutchouc, et de faire passer les fils à travers une dissolution de caoutchouc; la soie est ensuite vulcanisée.

Dans l'addition, l'auteur indique de passer les fils, avant la vulcanisation, dans de l'albumine, et ensuite de procéder à la coagulation simultanément avec la vulcanisation.

VI. MORDANÇAGE

VI. **MORDANÇAGE DE LA LAINE PAR LES SELS DE FER**, par M. **R. MOHLAU** (*Ver-Deutscher Chemiker*, septembre 1909; *Chem. Zeit.*, t. **33**, p. 1020, 1909).

La laine mordancée aux sels de fer prend, par exposition à la lumière, une teinte grise ou jaune foncée. Il se produit vraisemblablement une oxydation qui exige l'action de la lumière, car ce changement de coloration ne se produit pas dans l'obscurité sous l'action de l'oxygène ou de l'ozone. La laine mordancée, plongée dans une solution légèrement alcaline d'eau oxygénée devient jaune, ce qui indique une oxydation de la forme ferreuse dans la forme ferro-ferrique. Les teintes obtenues sur mordant oxydé sont plus riches et plus foncées que celles obtenues sur mordant non oxydé.

P. Carré.

VI. **MORDANTS POUR LAINE (Fixation de Scheurer)**, par M. **R. MOHLAU** (*Ver. Deut. Chem.*, septembre 1909; *Chem. Zeit.*, t. **33**, p. 1020, 1909).

Différents échantillons de laine ont été mordancés avec les sels des métaux suivants : cérium, thorium, zirconium, ytterbium, glucinium, aluminium, nickel, cobalt, uranium, chrome, cuivre, zinc, cadmium, manganèse, antimoine, plomb, étain, thallium et fer. Des essais préliminaires ont montré que les oxydes de ces métaux sont absorbés par la laine plongée dans la solution des sulfates correspondants. Le volume du bain de mordançage était maintenu constant pendant l'opération ; ce bain renfermait 5 ou 10 p. 100 de sel métallique par rapport au poids de la laine.

L'échantillon de laine était plongé dans le bain, à la température de 60°, et le bain agité constamment, en même temps que l'on portait lentement en une demi-heure le tout à l'ébullition qui était maintenue pendant une heure. Il a aussi été fait des essais parallèles avec addition de 2,5 p. 100 d'acide sulfurique au bain. Pour apprécier la quantité d'oxyde fixé par la laine, on déterminerait la quantité du sel métallique restant dans le bain.

Il a été constaté que tous ces mordants sont facilement absorbés par la laine sous une forme, qui jusqu'à présent, n'est pas exactement déterminée. La présence de l'acide sulfurique est nuisible à l'absorption, sauf dans le cas du cuivre et de l'antimoine. La laine mordancée avec les sels ci-dessus peut servir avantageusement pour la caractérisation des couleurs à mordant.

P. Carré.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 15 JANVIER 1910 [1]

II. PRODUITS CHIMIQUES

A. *Minéraux.*

Procédé d'alimentation directe, en gaz nitreux des chambres de plomb servant à la fabrication de l'acide sulfurique [*C. N. Pozzati*] (B. F. 404708, 3 juillet-10 décembre 1909).

Procédé de préparation d'acide nitrique à environ 63 p. 100, par absorption, au moyen de l'eau, des oxydes d'azote dilués dans un gaz contenant de l'oxygène [*Le Nitrogène*] (B. F. 404720, 3 juillet-10 décembre 1909).

Procédé de fabrication de blanc de zinc [*E. Leriche*] (B. F. 404849, 7 juillet-13 décembre 1909).

Procédé pour protéger le fer et son équivalent contre les influences atmosphériques [*E. Wasserfuhr*] (B. F. 404847, 7 juillet-13 décembre 1909).

On dissout 4 litres d'huile soluble dans 100 litres d'eau et on asperge le fer avec la solution.

Procédé de fabrication de l'alumine pure [*O. Serpek*] (B. F. 404923, 9 juillet-15 décembre 1909).

Procédé pour la revivification, en vase clos, par l'ozone, des matières d'épuration du gaz d'éclairage [*Sté d'éclairage, chauffage et force motrice*] (B. F. 404995, 10 juillet-16 décembre 1909).

Procédé pour la transformation des sulfates de potasse en carbonate de potasse [*J. Effront*] (B. F. 405127, 16 juillet-20 décembre 1909).

Procédé de fabrication de l'hydrogène [*Internationale Wasserstoff. Act. Gesel.*] (B. F. 405200, 19 juillet-22 décembre 1909).

1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français ou timbres-coupons internationaux.

Procédé de préparation d'oxydes nitreux au moyen de l'azote de l'air par combustion de combustibles renfermant du carbone [*O. Bender*] (B. F. 405463, 26 juillet-31 décembre 1909).

Production de l'azote par combustion [*E. F. Aumont*] (B. F. 405493, 27 juillet-31 décembre 1909).

Perfectionnements dans la fabrication des composés du baryum. [*C. Rollin et Hedworth-baryum Cy Ld.*] (B. F. 405638, 2 août 1909-8 janvier 1910).

Procédé pour dégager de l'oxygène [*L. Sarason*]. (B. F. 405644, 2 août 1909-8 janvier 1910).

Procédé pour la production de l'oxygène et de l'hydrogène au moyen de calcium ou de l'hydrure de peroxy des alcalins [*M. Bamberger, F. Böck et F. Wanz*] (B. F. 405709, 21 juillet 1909-12 janvier 1910).

Produits décomposés azotés du silicium et leur emploi pour l'obtention d'ammoniaque. [*Badische*] (B. F. 405712, 27 juillet 1909-12 janvier 1910).

Installation de déchargement mécanique des récipients servant au traitement des superphosphates [*C. Wenk*] (B. F. 405756, 5 août 1909-13 janvier 1910).

Procédé pour la préparation de produits alcoylés de la série aromatique [*A. Gerber*] (B. F. 405587, 30 juillet 1909-7 janvier 1910).

On traite les sels alcalins des phénols par les éthers neutres de l'acide sulfureux (sulfite de méthyle) en présence d'un alcool aliphatique.

Mode de traitement et emploi de matières cellulosiques, déchets de diverses industries [*R. L'huilier et L. Maurice*] (B. F. 405684, 3 août 1909-10 janvier 1910).

Procédé pour l'épuration du trinitrotoluène 1, 2, 4, 6 [*V. Vender*] (B. F. 405812, 7 août 1909-14 janvier 1910).

On dissout le trinitrotoluène dans l'acide sulfurique concentré à chaud; et on le sépare par le refroidissement; le dinitro et les résines restent en solution.

Procédé pour dénitrer et réobtenir des mélanges acides susceptibles de servir pour nitrations [*V. Vender*] (B. F. 405819, 7 août 1909-14 janvier 1910).

Emploi pour dénitrer et concentrer les acides nitro-sulfuriques provenant des nitrations, de l'oxyde d'azote NO contenu dans les gaz de la combustion de l'air.

B. *Organiques.*

Procédé de fabrication des 1 aryl. 2-4-dialcoyl. 3 halogène méthyl. 5 pyrazolone ou des 1 aryl. 2-4 dialcoyl. 5 halogène méthyl. 3 pyrazolone [*Meister*] (B. F. 403319, 6 octobre 1908-18 novembre 1909).

Procédé de production de vapeurs d'aldéhyde formique par dissociation du trioxy-méthylène fixé sur un produit combustible [*C. S. Effantin et C. Bouhard*] (B. F. 404933, 10 juillet-15 décembre 1909).

On imprègne le support choisi (charbon, tissu, mèche, papier de nitrate de potasse en l'incorporant à une solution à 20 p. 100, que l'on évapore à sec (1 kgr. et 1 litre de solution à 20 p. 100).

On ajoute ensuite 2 kgr. 500 de solution à 40 p. 100 de formol et évapore de nouveau à sec. Le produit final allumé, en éteignant si besoin la flamme qui peut se produire, se consume en produisant de l'aldéhyde formique.

BIBLIOGRAPHIE

Précis de l'analyse des apprêts, par M. le docteur W. Massot, traduit de l'allemand par M. G. Hinard, 1 vol. de 133 p. : 135 × 215. Prix : 7 fr. 50.

Si les ouvrages sur l'analyse des apprêts sont rares, cela tient peut-être à la complexité de la question et à la presque impossibilité de la résoudre par le secours seul de l'analyse. L'auteur, dans sa préface, indique que le but de son petit ouvrage est de donner aux élèves des Ecoles de teinture et d'apprêt un aperçu général sur les réactions chimiques les plus importantes des substances d'apprêt et sur les méthodes qui permettent de découvrir ces matières et d'en déterminer la nature. Cependant l'auteur ajoute qu'il a mis à profit sa longue expérience pratique, pour décrire une marche de recherche capable de conduire à la découverte des substances les plus usuellement utilisées dans les apprêts, sans toutefois s'étendre à tous les cas possibles.

La première partie comprend la détermination des matières d'apprêt inorganiques, avec la marche systématique de l'analyse qualitative inorganique.

La détermination des matières d'apprêt organiques, avec la marche systématique pour leur découverte forme la deuxième partie, qui renferme aussi les caractéristiques générales des graisses, corps gras et résines, et leurs méthodes physiques de détermination. La troisième partie traite de l'examen qualitatif de l'apprêt des tissus.

Dans un appendice, l'auteur a indiqué les réactifs employés dans la découverte des matières d'apprêt et la façon de préparer leurs solutions.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 5 janvier 1910.*

Corrections au procès-verbal du comité de chimie du 1er décembre 1909 :

N° 4. Texte : Mettre *impression*, au lieu de *suppression*.

N° 11. Remplacer le titre par : *Enlevages à l'hydrosulfite, blanc et couleurs d'indanthrène ou analogues.*

N° 14. Texte à modifier comme suit : *Association internationale des chimistes coloristes*, au lieu de *Association des chimistes coloristes autrichiens.*

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire ; Ém. Nœlting, Henri Schmid, Th. Baumann, Albert Keller-Dorian, Eug. Wild, Ant. Lipp, M. Battegay, Léon Bloch, Félix Weber, Aug. Romann, Em. Lang, Edm. Bourcart, Aug. Thierry-Mieg, Ferd. Oswald ; total : 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance a donné lieu aux corrections indiquées en tête du sommaire.

1. *Acide ricinoléique non sulfoné. Sa première application. Mélange avec l'alizarine pour la protection des blancs en teinture.* — Lettre de M. E. Ullrich à M. Henri Schmid.

A propos du travail sur les sulfoléates, M. E. Ullrich fait part qu'il a été le premier à employer, en 1876, l'acide ricinoléique *non sulfoné* dans la teinture en

rouge turc. C'était sous forme de ricinoléate d'ammoniaque que M. Ullrich fabriquait et livrait au commerce l'acide ricinoléique. En même temps, la Société Przibram et Cie, dont M. Ullrich était un des associés, préparait l'alizarine en mélange intime avec l'acide ricinoléique en précipitant un mélange d'alizarate de soude et de savon d'huile de ricin par l'acide. Ce mélange intime d'alizarine et d'acide oléique offrait l'avantage sur l'alizarine additionnée de sulforicinate d'ammoniaque, de ne pas salir le blanc lors de la teinture des mordants rongés, parce que le bain de teinture restait neutre, tandis que, monté avec le sulforicinate d'ammoniaque, il émettait de l'ammoniaque, qui dissolvait un peu d'alizarine et la portait sur le blanc, en lui communiquant une teinte violacée.

2. *Réserves de couleurs basiques sous noir d'aniline.* Pli cacheté n° 1062, du 10 novembre 1898, de M. E. W. Guiterman. Rapport de M. Henri Schmid. — D'après le rapporteur, le procédé, qui repose sur la formation de ferrocyanure de plomb, est moins avantageux que le procédé classique au zinc, fixant mieux les couleurs d'aniline que le composé analogue de plomb. En outre, l'emploi du plomb, dans les réserves, exclut le passage en chrome après vaporisage du noir, les réserves colorées étant affectées par le jaune de chrome qui se forme. Le rapporteur propose, par conséquent, le dépôt du pli Guiterman aux archives. — Adopté.

3. *Réserve au sel d'étain sous naphtol diazo.* Pli cacheté, n° 1041, du 1er août 1898, de M. Félix Binder. Rapport de M. R. Federmann. — Le rapporteur propose la publication de ce pli au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

4. *Rames d'apprêt. Disposition spéciale pour la mise à fil droit des tissus*, par M. E. Bœringer. — L'auteur place sur les rames, principalement sur celles à étages, un dispositif composé de rouleaux qui entraînent le milieu de la pièce et rétablissent le fil droit. Un jeu de cônes permet un réglage minutieux de ces organes entraîneurs. Le comité prie la Société industrielle de renvoyer au comité de mécanique l'examen de cette importante question.

5. *Colorants azoïques générés sur tissu de coton préparé en dioxydiphénylméthane.* Pli cacheté, J. Brandt n° 1085, du 10 février 1899. — L'auteur a étudié la copulation du dioxydiphénylméthane avec plusieurs amines aromatiques diazotées, et a trouvé que les colorants formés ainsi offrent une grande solidité à la lumière et au savon. En imprimant sur tissu préparé en dioxydiphénylméthane du β-naphtolate alcalin et par-dessus du tétrazodiphényle épaissi, on obtient une belle conversion puce sur cachou (éch. n° 1). D'autre part, en additionnant le bain du dioxydiphénylméthane de glucose, et en ajoutant au tétrazodiphényle du soufre précipité, on peut obtenir par surimpression d'indigo de très jolis effets de réserves. De plus, on peut réaliser un bel enlevage cachou sur indigo en imprimant sur bleu cuvé, préparé en dioxydiphénylméthane, du tétrazodiphenyl épaissi contenant du chromate de potasse ou de soude. Enfin, en remplaçant la benzidine diazotée par l'α-naphtylamine diazotée, on obtient une conversion grenat sur cachou. Le mode à la fuchsine est intéressant dans ce sens, qu'il se convertit en violet par une surimpression au sel d'étain.

Renvoyé à l'examen de M. Battegay.

6. *Colorants dérivés de l'acridine.* Plis cachetés Terrisse et Darier, n° 1059, du 29 octobre 1898, et n° 1114, du 8 juin 1899. — Les auteurs ont trouvé qu'en fondant les diaminodiphénylméthanes et homologues avec les chlorhydrates des métadiamines aromatiques, on obtient une série de colorants teignant le coton non mordancé et le cuir en jaune orangé.

En traitant le β-naphtolate alcalin en solution aqueuse par de la formaldéhyde, ils obtiennent un corps qui se combine avec la métaphénylènediamine et homologues pour donner naissance à des colorants dérivés du groupe de l'acridine qui teignent le coton en jaune orangé.

M. Nœlting est prié d'examiner ce travail.

7. *Permutite. Essai de purification des eaux calcaires au moyen de la* (—), par M. Félix Binder. — On sait que la permutite est un corps qui rentre dans la famille des zéolithes. Le silicate double d'aluminium et de soude jouit de la propriété d'échanger la soude contre la chaux lorsqu'elle se trouve en présence d'une eau calcaire. Lorsque dans ce minéral la soude a été remplacée par la chaux, il suffit de le traiter par une dissolution de chlorure de sodium pour donner naissance à du chlorure de calcium, tandis que le silicate primitif d'aluminium et de soude se trouve reconstitué. M. Binder annonce qu'il est en train de faire en grand l'application de ce produit, au point de vue des besoins du blanchiment, de l'impression et de la teinture, et qu'il donnera communication à la Société industrielle des résultats de cette expérience, aussitôt qu'elle sera terminée.

8. *Gros bleu obtenu sur coton par la combinaison de la nitroso-diméthylaniline avec le tannin ou l'acide gallique.* Pli cacheté Bechtel, n° 1053, du 23 septembre 1898. Rapport de M. E. Stalder. — Le rapporteur propose l'impression de ce pli au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

9. Le comité propose l'adjonction de M. Eug. Stalder comme membre.

10. *Micrographie des fibres végétales textiles*, par M. le docteur Aloyse Herzog, professeur à l'École technique supérieure de Sorau. — Exemplaire offert à la Société industrielle par l'auteur.

Le comité d'histoire naturelle a fait sur cette œuvre un rapport très élogieux. L'ouvrage, soumis aux membres du comité de chimie, leur a paru offrir un grand intérêt, et des remerciements sont votés à l'auteur.

La séance est levée à 7 heures.

Note. — La brochure contenant le rapport et les documents de la commission des sulfoléates (extrait du Bulletin de septembre 1909) est à vendre, au secrétariat de la Société industrielle, au prix de 2 M. Elle sera adressée au premier jour aux souscripteurs déjà inscrits.

RECTIFICATION

Dans notre numéro 149 du 1er mai 1909, p. 152, nous avons publié une information, empruntée à un confrère, non désigné, et dans laquelle il était dit : *La Soie artificielle de Giret* vient de gagner son procès contre la *Société des Soies artificielles de Hal* (Belgique), qui a été condamnée pour vol de secrets de fabrication.

Nous recevons de M. Lecourt, avocat à Bruxelles, agissant au nom du Comité de liquidation de la Société des Soies artificielles de Hal (Belgique), une lettre, dans laquelle il nous déclare que notre bonne foi a été surprise et que la Société de Hal n'a jamais été condamnée pour vol de secrets de fabrication.

Dont acte.

Ce numéro a été mis à la poste à Tours, le , à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DE LEURS APPLICATIONS AUX TEXTILES

14e Année — N° 159. — Tome XIV — 1er Mars 1910

TEINTURE A LA CONTINUE EN NOIR AU CAMPÊCHE, SUR TISSUS UNIS POUR DOUBLURE

Par M. ÉMILE BLONDEL.

L'article de M. E. Montavon sur le même sujet nous incite à publier une méthode que nous avons eu l'occasion d'étudier et mettre au point dès 1882, nous inspirant des mêmes principes que M. Montavon : économie de temps, de main-d'œuvre et de matière première.

Il s'agissait de remplacer, dans l'établissement Henri Wallon que nous dirigions à cette époque, le classique procédé à l'engalage, avec passage subséquent en pyrolignite de fer, oxydation à l'air comme dans la cuve à indigo, repos de 12 à 24 heures, passage en chaux et garançage en campêche terminé par un tournage au fer, qui donnait une perte considérable de campêche, tout en ne fournissant qu'un noir dégorgeant fortement au frottement.

La méthode que nous allons exposer arrive au même résultat que celle décrite par M. Montavon, avec des moyens un peu différents. Notre prétention n'est d'ailleurs pas d'opposer à la méthode de notre ingénieux collègue une méthode supérieure, mais de montrer seulement qu'une question, envisagée au même point de vue, peut être facilement résolue en mettant en jeu des réactions, qui, quoique d'un mécanisme différent, concourent au même but et aboutissent au même résultat.

MÉTHODE OPÉRATOIRE

Les tissus, calicots ou croisés d'abord grillés, sont débouillis en cuve à roulette montée avec 2 litres d'acide sulfurique à 52° par mètre cube et maintenue à une température voisine de l'ébullition (à noter qu'il s'agit d'eau bicarbonatée titrant 22-24° hydrotimétriques), le nourrissage s'opère avec 0 l. 05 acide à 52°, pour l'usage, l'acide est étendu de 9 fois son volume d'eau, soit : 0 l. 50 = 0 l. 05 acide fort. Les tissus, lavés à l'injection dans un compartiment suivant, sont essorés sommairement et étendus à l'air pour être séchés.

Ces tissus séchés, réunis par paquets de trois pièces, sont passés dans une seconde cuve à roulette à compartiment unique, contenant une solution d'extrait de campêche à 5° B. (la température étant ramenée à 15° C.), le bain de campêche est faiblement alcalinisé à l'ammoniaque, aussi bien pour favoriser son oxydation que pour éviter au repos la séparation de dépôts résineux ; le chauffage est indirect pour éviter l'afflux d'eau, la température est maintenue voisine de 80° C. et la vitesse d'accélération de 1.500 à 1.800 mètres à l'heure. La cuve est munie de deux rouleaux presseurs ; l'un au milieu, pour faciliter l'imprégnation, est à faible pression ; l'autre à la sortie de la cuve est à pression variable, permettant de régler suivant les besoins l'entraînement régulier du bain de campêche. Le nourrissage s'opère à l'aide d'un élévateur quelconque, pulsomètre ou éjecteur prenant dans une citerne basse le campêche préalablement réduit à 3° 1/2-4° ; la consommation proportionnelle à la qualité des tissus est en moyenne de 8 kgr. 750 par pièce de croisé 12 cotes. Les tissus, réunis par trois pièces et montés sur rouleau, sont abandonnés à l'abri du séchage, au refroidissement durant 12 à 18 heures.

Ces tissus refroidis sont repris le lendemain et passés dans une petite cuve surmontée d'un foulard à trois rouleaux, dont la disposition permet trois trempages successifs au cours d'un seul passage. Cette cuve est garnie au début, et une fois pour toutes, de 40 litres d'eau additionnée de 2 l. 50 de sulfate ferrique à 55° ; le nourrissage s'opère par trois pièces avec la même quantité d'eau et de sel ferrique. Une disposition particulière permet de relier les paquets les uns aux autres sans grand temps d'arrêt, les tissus se pliant au sortir de la cuve pour former des piles, dont la progression interrompue les prépare à la quatrième et dernière phase de l'opération de teinture. L'accélération des tissus dans cette opération est de 2.000 à 2.200 mètres à l'heure. La marche de l'opération avec la suivante est réglée de manière à laisser les tissus en contact avec la solution ferrique durant 10 à 15 minutes au plus.

Les tissus ainsi brunis sont immergés dans une nouvelle cuve à roulette à quatre compartiments solidaires deux à deux, les deux premiers reçoivent de l'eau de chaux saturée claire, le premier se trouvant alimenté par le second à l'aide d'une injection

dirigée sur les rouleaux exprimeurs. La quantité d'eau de chaux assez considérable, 15 mètres cubes environ par 100 pièces, est préparée à la continue à l'aide d'un dispositif aussi simple que peu coûteux. l'écoulement doitêtre tel que le compartiment d'entrée, où s'effectue la perte de l'eau de chaux usagée, donne encore une réaction faiblement alcaline à phénol, la phtaléine. Les deux compartiments qui suivent, alimentés par deux injections d'eau froide, doivent assurer l'élimination de la chaux, la marche de cette cuve est réglée sur la précédente servant au brunissage ; les tissus lavés sont mis en tas, exprimés, séchés ou apprêtés, le repos ou la chaleur du séchage achèvent le développement du noir, qui atteint ainsi toute son intensité.

Ces noirs ont un reflet roux intense, chaud de ton : une nuance violette ou bleue marque une insuffisance de campêche. Aux apprêts de fécule et particulièrement d'apparatine le noir devient franc ; comme beaucoup d'autres, il est modifiable sous diverses influences.

Le coût de cette teinture, pour une production journalière de 120 pièces, ressort, produits tinctoriaux, main-d'œuvre et frais généraux y compris pour le grillage et la teinture, seulement à 2 fr. 62 par pièce de 85 mètres.

Sulfate ferrique à 55° :	
Acide nitrique à 36° B. . . .	30 kilogrammes.
Acide chlorhydrique 22°. . .	30 —
Eau.	30 litres

Ajouter lentement le sulfate ferreux dans le liquide oxydant et chauffer ce dernier de 40 à 50° C. dans une marmite en fonte en présence de sulfate ferreux jusqu'à complète disparition de vapeurs nitreuses. On doit obtenir 180 litres de solution à 55°.

N. B. — 100 centimètres cubes de solution calcique saturée = 45 à 50 dixièmes de centimètre cube de liqueur acide $\frac{N}{2}$ (= 40 gr. SO^3 = 1 litre).

Cette méthode, appliquée exclusivement dès 1882, n'a cessé d'être exploitée dans l'établissement que nous avions quitté en 1887, et durant plus de trente années, elle a suffi à tous les besoins des nombreux articles doublure qui s'y traitaient à façon en dehors du noir d'aniline. Si nous avions pu disposer d'essoreuses centrifuges convenables, le séchage à l'air sur débouillage eût dû être facilement évité, il eût suffi de faire le nourrissage de la cuve au campêche avec un bain de densité plus élevée, de façon à réduire la quantité de liquide absorbé, proportionnellement à la quantité absorbable, entre l'essorage et l'exprimage après le passage en campêche. La densité du bain de la cuve d'imprégnation restant dans tous les cas rigoureusement la même.

Quoique nous ayons abandonné l'industrie de la teinture en pièces pour nous consacrer depuis vingt-trois ans à celle de la teinture en filés, nous estimons, avec M. Montavon, qu'aucun des noirs organiques, soit directs, soit diazotés, voire même les noirs au soufre, ne peuvent concurrencer sérieusement les noirs au campêche dans la teinture en pièce, s'ils sont judicieusement établis. Ces derniers, de tonalité chaude, gonflent la fibre et, sous l'influence des apprêts les plus chargés, restent franchement noirs, alors que ceux que l'on a essayé de leur substituer creusent le tissu sensiblement et conservent toujours une teinte ardoisée ; leur prix de revient est généralement plus élevé ; enfin, ceux qui pourraient être les plus opposables à cet ancêtre qu'est le noir au campêche ont le grave inconvénient de maculer d'une façon presque indélébile les blancs en contact, sous l'influence de la chaleur et de l'humidité et en particulier sous celle de la transpiration.

Nous nous proposons de faire ressortir prochainement, par la production de quelques procédés vieux de plus de trente ans, quel heureux parti le praticien pouvait tirer à cette époque, dans la teinture en unis sur tissus, des pigments végétaux qui constituaient alors les colorants les plus usuels, non dans l'espoir d'en faire revivre l'emploi, mais pour montrer la diversité des méthodes d'application (1) que la nature mettait parcimonieusement à la disposition des chimistes, avant que les spéculations savantes de la chimie organiqne aient fait naître ces séries si nombreuses et parfois si brillantes de couleurs artificielles.

Émile Blondel.

NOUVEL APPAREIL A TEINDRE OBERMAIER, MODÈLE WA

Ce nouvel appareil se compose essentiellement d'un bac rond, construit, suivant les nécessités, en bois, cuivre, nickel, ou fer. Dans ce bac, on met la marchandise à teindre (laine en bourre, chiffons, écheveaux, coton, etc.), ainsi que le bain tinctorial. Le bac est muni à l'intérieur d'un fond double horizontal perforé et d'un tuyau, avec des orifices, fermé en haut. En outre, il y a un serpentin à vapeur pour réchauffer les liquides. Ce serpentin est à volonté à vapeur directe et fermé pour chauffer sans apport d'eau.

La marchandise à teindre est mise avec soin sur le fond perforé, couvert d'un couvercle également perforé. Le couvercle permet de la presser s'il est nécessaire et aussi de la fixer, quand le courant du bain tinctorial change. Le couvercle est construit pour s'abaisser automatiquement et se fixer dans toute position.

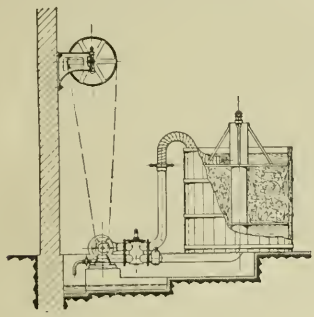
Deux tuyaux servent à la jonction d'un robinet à 4 voies. Ce mécanisme, extrêmement simple et pratique, est destiné à changer la circulation du bain tinctorial. En tournant d'un quart de circonférence d'un côté ou de l'autre, le bain tinctorial pénètre en haut ou en bas ou *vice versa*. De cette

(1) De ces éléments de coloration.

manière, on obtient une teinture parfaite et uniforme.

Avec une pompe spéciale, qui exige peu de force, on assure la circulation du bain tinctorial. Elle est raccordée au robinet à 4 voies. La construction de l'ensemble est simple et sa stabilité est très bonne.

Un robinet de vidange permet un soutirage rapide des liquides. Dans le cas où on voudrait conserver les bains tinctoriaux, l'appareil est muni d'un ou de deux robinets à 4 voies, au moyen desquels on peut, soit envoyer les liquides à des réservoirs, soit amener de l'eau fraîche sur la matière teinte, pour la laver.



Nouvel appareil à teindre Obermaier.

Pour la teinture de la laine en écheveaux, l'appareil est muni de dispositifs spéciaux, pour que la laine soit traitée en couches diverses, placées les unes sur les autres. Par cette manière de placer les écheveaux en couches, on obtient des résultats irréprochables et on évite l'enlacement ou le feutrage des fils fins de laine, ce qui a une grande importance.

Pour la teintures des canettes et des bobines croisées, il faut aussi des dispositifs spéciaux. Les bobines et les canettes sont embrochées sur des tubes perforés et teints suivant le système d'embrochage. Ces dispositifs peuvent être fournis, si on le désire, pour chaque appareil.

L'appareil peut être aussi construit de façon que 2 bacs à teindre soient joints à une pompe. De cette manière, on peut toujours préparer un bac en y mettant la marchandise, tandis que l'autre est en activité.

*
* *

Bien qu'il existe déjà, sur le marché, des systèmes semblables à ce nouvel appareil perfectionné pour la teinture de la laine, celui-ci a l'avantage qu'on peut aussi l'employer à la teinture du coton et des chiffons mi-laine, il donne des résultats irréprochables, grâce à la construction spéciale de la pompe, qui est d'une forte capacité.

La pratique a prouvé que les appareils à arrosage ou ceux avec injecteur-propulseur ou encore une pompe Kartara, pour la circulation du bain tinctorial, ne remplissent pas le même but.

Les avantages du nouveau modèle sont que la circulation alternative du bain tinctorial assure une teinture parfaite et uniforme non seulement de la laine, mais aussi du coton, des chiffons, etc. Par suite de l'immobilité de la marchandise, celle-ci est très bien ménagée, le bain tinctorial étant seul en mouvement.

La dépense en force et en vapeur est faible ; l'encombrement est réduit. Le prix d'achat est peu élevé, alors que la capacité et la production sont considérables.

ÉTUDE DE LA RÉACTION DE SCHIFF ET DE LA MATIÈRE COLORANTE A LAQUELLE ELLE DONNE NAISSANCE

Par H. DAMIANOVICH (1).

(*Quatrième et dernier Article.*)

III

1° Étude expérimentale de la réaction de Schiff.

Nous examinerons les conditions expérimentales de ces deux phases de la réaction de Schiff : la phase de *décoloration* de la fuchsine par l'anhydride sulfureux, et la phase de recoloration ou synthèses du violet acide.

Première phase : décoloration de la fuchsine par l'anhydride sulfureux.

Nous avons préparé une solution aqueuse de fuchsine $C^{20}H^{20}N^3Cl + 4H^2O$ à 1 gr. 5 par litre et à une température de 40° C. environ ; nous avons soumis ensuite plusieurs fractions de cette solution à l'action d'un courant d'anhydride sulfureux pur. De cette façon le liquide se décolorait progressivement et, après avoir fait passer le courant dans 10 litres de la solution pendant 10 heures environ, nous avons obtenu un liquide incolore après deux jours de contact.

A ce liquide décoloré, nous avons ajouté une plus grande quantité d'aldéhyde formique pure, et nous l'avons chauffé pendant une heure à 80° C ; le produit violet ainsi obtenu fut réservé, pour être précipité en différentes fractions par la fuchsine ordinaire.

En traitant la solution de fuchsine directement par un courant d'anhydride sulfureux, ou avec une solution concentrée de celui-ci, on obtient toujours, comme dernier résultat, un liquide d'un jaune léger, alors même que le SO^2 se trouve en grande quantité. Cette coloration faible au point que, pour être remarquée dans un tube d'essai, il faut regarder celui-ci par le haut, n'exerce aucune influence sur les résultats, ainsi que nous le verrons ci-après,

(1) *R. G. M. C.*, 1909. p. 353, et 1910. pp. 6, 39.

mais pour éviter la moindre possibilité d'erreur, il était indispensable d'obtenir une décoloration complète. Or, la méthode de préparation du réactif de Schiff n'était pas utilisable dans ce cas, parce que dans cette méthode on opère avec du bisulfite de sodium et de l'acide sulfurique en quantité, et si le sulfate acide de sodium qui se forme n'empêche pas l'action de l'aldhéyde formique, du moins il présente quelques inconvénients pour l'étude de la constitution et des propriétés du colorant formé.

Pour produire une décoloration parfaite, on devra introduire de la fuchsine solide finement pulvérisée avec une solution sulfureuse de concentration nécessaire ; la fuchsine se dissout et se décolore lentement. La dissolution est facilitée en chauffant à 50 ou 60° C. mais, en même temps, une partie de la fuchsine décolorée se recolore et il faut la laisser refroidir, afin que l'acide sulfureux exerce intégralement son action et que la décoloration soit complète.

Propriétés de la solution décolorée. — La solution incolore doit être un bisulfite de rosaniline, dans lequel les auxochromes ont été neutralisés par l'acide sulfureux ($SO^2 + H^2O$).

Influence de la température. — La solution incolore exposée dans un récipient découvert à l'évaporation lente se recolore partiellement, par suite de la perte de SO^2.

Si, au lieu de placer la solution dans un récipient qui présente beaucoup de surface à l'évaporation, on la met dans un tube à essai qu'on chauffe ensuite, la recoloration se produit dans la partie inférieure du tube à une température moyenne de 30 ou 40° C., se propageant par la partie supérieure. En laissant refroidir le liquide ainsi recoloré, on remarque une décoloration graduelle, jusqu'à disparition complète de la teinte rouge.

C'est que la perte de SO^2 n'a pas été grande.

Cette première observation préliminaire nous démontre d'une façon évidente que la *décoloration* est *reversible* sous l'influence de la température.

Pour nous en convaincre, nous avons renfermé dans un tube de faible diamètre une certaine quantité du liquide incolore, et nous l'avons fermé à la lampe. Ce tube fut placé dans une étuve à air ; le liquide commençait à se recolorer à une température assez basse (25 à 30°) et arrive à une coloration intense (presque celle de la fuchsine non décolorée) lorsque la température atteint 80° C. En laissant refoidir, la décoloration se produit à nouveau, en passant par les mêmes nuances, mais en sens inverse.

La décoloration de la fuchsine par l'acide sulfureux est donc une *réaction* réversible, et la recoloration est due à la dissociation du polysulfite incolore dans ses constituants bisulfite de rosaniline coloré et $SO^2 + H^2O$. Si nous appelons R le complexe de la fuchsine, nous pourrons exprimer la réversibilité de la réaction par les formules :

$$\underset{\text{incolore}}{SO^3H.\,R(SO^2 + H^2O)^3} \rightleftarrows \underset{\text{coloré}}{SO^3H.\,R} + 3(SO^2 + H^2O)$$

Dans cette réaction, l'atome du chlore uni à la tétravalence du carbone méthanique est totalement remplacé par le groupe sulfonique, et le chlorhydrate se transforme en un bisulfite coloré, lequel cristallise en lames peu solubles d'aspect vert avec reflets métalliques.

La quantité de chlore éliminé qui a été trouvée dans les expériences correspond à celle calculée par la théorie suivant l'équation :

$$SO^3H^2 + ClR = SO^3HR + Hcl$$

Action des bases. — Les solutions aqueuses d'hydrate de sodium et de potassium, d'aniline et de diméthylaniline rétablissent la couleur rouge, sans que la recoloration atteigne l'intensité primitive. L'intensité est beaucoup moindre, et ce à cause de la réaction inverse de décoloration produite par la base sur le bisulfite régénéré.

Cette régénération par l'action des bases est due à la saturation des groupes SO^3H, qui neutralisaient les charges positives des auxochromes NH^2 et empêchaient, par conséquent, l'*opposition de fonctions* et par suite la coloration.

Action de certains sels. — L'acétate de plomb et le chlorure de baryum agissent sur la solution neutre du produit incolore, en rétablissant la couleur et donnant un précipité des sulfites correspondants. Ces sels métalliques agissent sur l'acide sulfureux fixé aux aminogènes du composé incolore, ils rétablissent l'opposition des fonctions et en même temps la recoloration. Dans ce cas, la couleur rétablie présente les caractères du bisulfite de rosaniline.

En définitive, la recoloration de la fuchsine par l'acide sulfureux est due à la *neutralisation* des auxochromes NH^2, et le composé incolore formé est un polysulfite de rosaniline instable et susceptible de régénérer, par l'action de la chaleur, des bases et certains sels, le bisulfite *stable et coloré*. La recoloration se produit par la régénération du bisulfite stable, quand on fait agir, sur le composé incolore, un agent physique ou chimique capable de rétablir l'*opposition de fonctions* entre les auxochromes azotés et le radical qui sature la tétravalence du carbone méthanique. On trouve l'interprétation simple de ces faits dans la formule de Rosenstiehl.

Deuxième phase : Recoloration, formation du colorant par l'action de l'aldéhyde formique sur le polysulfite incolore.

Les expériences sur la combinaison des violets de Schiff avec la fuchsine constituent un nouvel argument à l'appui de nos conclusions théoriques relatives aux formules proposées par Rosenstiehl et Shmidlin, pour l'interprétation des métamorphoses des sels de rosaniline. Nos conclusions ont été reproduites par la *Revue générale des matières colorantes*, année 1906, p. 20, avec la remarque suivante :

Ce travail est une critique des formules proposées par E. et O. Fischer, Nietski et Schmidlin, et un plaidoyer en faveur de la formule de Rosenstiehl. L'auteur n'apporte aucun fait expéri-

mental nouveau à l'appui de sa manière de voir. Nous donnerons ses conclusions.

Nous avons essayé de trouver l'interprétation de la réaction de Schiff dans les formules établies pour la fuchsine, examinant celle qui pouvait représenter le plus simplement les observations faites. Nous devons avouer que la précédente observation nous a amené à chercher dans l'étude de cette réaction *la nouvelle preuve expérimentale à l'appui de notre manière de voir* relativement à la constitution des sels de rosaniline.

Pour expliquer la recoloration, c'est-à-dire la formation graduelle du violet de Schiff, nous avons eu recours aux deux méthodes suivantes : 1° *méthode chimique* de dosage volumétrique et par pesées du colorant violet acide, au moyen d'une solution de fuchsine (colorant basique) ; 2° *méthode physique* de détermination de la nature et de la situation des bandes d'absorption dans les différentes conditions de l'expérience, au moyen de la spectroscopie.

Comme nous avions obtenu le colorant violet, en faisant agir sur la fuchsine pure, dont la composition centésimale fut vérifiée d'avance, l'acide sulfureux et de l'aldéhyde formique purs, notre première idée fut d'isoler la couleur formée par évaporation et ensuite de la purifier par précipitation fractionnée ou par un autre moyen utile.

Mais l'évaporation à sec donne un produit d'aspect colloïdal insoluble dans l'eau et qui présentait des signes caractéristiques d'un commencement de décomposition.

Dans les autres expériences, nous n'avons fait évaporer que jusqu'à la moitié et avons obtenu un précipité qui, après lavage et séchage à 60° ou 70° C., ne se dissolvait pas dans l'eau et ne présentait aucune des propriétés du violet Schiff en solution.

L'analyse élémentaire ne donnait pas les chiffres correspondant à ceux de la théorie, pour la dite couleur.

S'il s'agissait donc d'un nouveau produit qui n'était pas le violet de Schiff. Dans ces circonstances, comme l'expérience ne nous donnait pas les renseignements nécessaires pour découvrir la nature du produit formé par l'évaporation du violet, nous sommes retournés à la théorie formulée par nous et qui, à plusieurs reprises, nous avait servi de guide. Nous disions en effet que le violet était instable, parce que les groupes sulfoniques se trouvaient unis aux auxochromes NH^2 par l'intermédiaire des groupes $= CH^2$. En outre, Prud'homme avait constaté, que, par l'ébullition prolongée avec des acides minéraux, il se produisait un dégagement de SO^2, ce qui l'amenait à formuler l'hypothèse précédente, que plus tard nous avons étendue.

D'après cette théorie, l'action de la chaleur sur le colorant violet doit le décomposer en un colorant basique en éliminant l'anhydride sulfureux et l'aldéhyde formique, conformément à l'équation :

$$SO^3H - C \equiv (C^6H^4.N.HCHSO^{23}H)^3 =$$
$$SO^3H.C = (C^6H^4NH^2)^3 + 3\,SO^2 + 3\,CH^2O$$

Les travaux de Seyewetz sur la combinaison des matières colorantes acides nous amenèrent à croire que le *précipité* obtenu par l'évaporation du violet pouvait être dû à la *combinaison du colorant* basique, provenant de la décomposition d'une partie du *violet acide*, avec la partie de celui-ci encore non décomposé.

Cette supposition a été confirmée par l'expérience suivante : la solution du violet S traitée par la fuchsine (colorant basique) donna un précipité colloïdal insoluble, ayant tous les caractères présentés par celui obtenu par évaporation du violet, et sa composition centésimale était exactement la même.

Cette première difficulté résolue nous engagea à appliquer le nouveau phénomène à l'étude de la réaction ; en effet, par ce moyen, nous arrivâmes à doser les quantités des matières colorantes obtenues successivement, et par conséquent nous nous trouvâmes en mesure de suivre expérimentalement la marche graduelle et la vitesse de la réaction.

Il faut encore, pour suivre complètement la marche de la réaction, tenir compte de quelques facteurs qui, en apparence, compliquent le phénomène, mais, en réalité, rendent son interprétation plus facile, si nous les utilisons comme instruments d'analyses. Ces facteurs sont : l'anhydride sulfureux, l'aldéhyde formique, le temps, la température et la dilution. Son étude devient beaucoup plus facile si nous faisons varier l'un de ces facteurs dans certaines limites, les autres restant constants. Dans ces conditions, la quantité de fuchsine employée est fonction de la variable indépendante que nous choisissons, puisque, à son tour, la quantité de violet est fonction des mêmes variables.

Pour trouver les quantités de violet acide, formé suivant les conditions de l'expérience, il faut suivre la méthode générale de dosage des matières colorantes entre elles, laquelle consiste à utiliser une solution-type d'un colorant d'une polarité différente de celui qu'on désire étudier, à la condition qu'on ait déterminé d'avance la composition de la combinaison. Dans le cas qui nous occupe, on a utilisé une solution de fuchsine de la même concentration que la fuchsine primitive qui a servi à la préparation du violet, ce qui simplifiait beaucoup l'opération, car il suffit de lire le nombre de centimètres cubes de fuchsine employés pour saturer complètement un nombre déterminé de centimètres cubes de solution violette, pour déduire les rapports moléculaires d'après lesquels ils se combinaient. Dans les différents essais, on prenait 5 cm. c. 1 de violet, qui, par suite de la dilution produite par l'augmentation de 2 p. 100 de solution d'aldéhyde formique à 33 p. 100, équivalaient à 5 centimètres cubes de la solution primitive ; ensuite, on les plaçait dans un verre, en ajoutant, petit à petit, la solution de fuchsine. Les premières gouttes donnent un précipité, qui augmente graduellement en même temps que diminue l'intensité de la solution. Si l'on met une goutte du produit sur du papier-filtre lorsque le violet n'a pas

été complètement saturé, on remarque une tache centrale, formée par le précipité, entourée d'une auréole violette, avec une bordure violette plus intense que le cercle correspondant. Dans ce cas, on continue à ajouter de la solution de fuchsine, jusqu'à ce que la bordure colorée et le cercle qui entoure le précipité disparaissent complètement.

Ce résultat obtenu, la saturation est complète et le liquide filtré devient incolore. La décoloration complète ne s'obtient presque jamais, car la laque produite n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau et il suffit d'une petite quantité, pour colorer le liquide.

Influence de l'anhydride sulfureux. — L'aldéhyde, le temps, la température et la dilution restant constants, les quantités de fuchsine employées et, par conséquent, les quantités de violet formé dépendent, dans ce cas, des variations de SO^2.

A cet effet, sept quantités égales à 0 gr. 5 de fuchsine pure furent mises dans sept flacons avec 15, 20, 25, 30, 35, 40, 60 centimètres cubes d'une solution de SO^2 à 7 p. 100 et de l'eau distillée, pour compléter 500 centimètres cubes. La dissolution et la décoloration de la fuchsine fut facilitée en plaçant les flacons hermétiquement fermés dans l'eau à 50° C. pendant une heure et en les laissant ensuite en repos, pendant 24 heures.

Après ce temps, on mit en flacons 200 centimètres cubes des différentes solutions dans des flacons et on y ajouta 4 centimètres cubes de solution d'aldéhyde formique à 33 p. 100, et on compara avec une solution de fuchsine ayant la même concentration (1 p. 1000) que celle qui avait servi à préparer les solutions du colorant violet. Le premier titre fut pris après un quart d'heure, et les autres avec un intervalle de 24 heures. En opérant de cette façon, on obtint une courbe, qui montre que lorsque la décoloration atteint la limite (une légère teinte rougeâtre), 5 centimètres cubes de la solution du violet fixent 15 centimètres cubes de solution de fuchsine, c'est-à-dire qu'une molécule du violet se combine à *trois* de fuchsine. Le maximum de fixation atteint jusqu'à *quatre* molécules, mais cette combinaison est si instable, qu'elle se produit seulement dans des conditions spéciales ; au bout de sept jours, le colorant violet fixait seulement trois molécules de fuchsine, et se maintenait constamment dans cet état pendant un certain temps, la courbe devenant parallèle à l'axe des abscisses. Lorsque les solutions se sont maintenues constantes (134 heures), en ce qui concerne le pouvoir de combinaison avec la fuchsine, la fixation de cette dernière par le colorant violet varie entre 2,8 et 3 mol. 2.

On peut donc conclure que le violet acide de Schiff se trouve en solution aqueuse sous deux formes : l'une *instable* se forme seulement dans des conditions spéciales et provoque la fixation de *quatre molécules* de *fuchsine*, et l'autre *stable*, qui fixe constamment trois molécules de fuchsine. Ces expériences sont entièrement d'accord avec la formule de Rosensthiel et ne peuvent pas s'interpréter au moyen de la formule de Schmidlin.

Influence de l'aldéhyde formique. — Plus est petite la quantité d'aldéhyde formique, moindre est la quantité de violet formé, c'est-à-dire que ce dernier est en proportion de la première.

Il n'est pas possible de construire une courbe qui représente exactement l'influence de ce facteur, parce que, lorsqu'on ajoute une quantité d'aldéhyde insuffisante, pour faire passer tout le produit incolore à l'état de colorant violet, les auréoles obtenues au moment de mettre une goutte de solution sur le papier-filtre, augmentent graduellement d'intensité par suite de la régénération du bisulfite, c'est-à-dire par l'élimination du SO^2.

Cependant, nous avons pu constater que les solutions qui contenaient une quantité suffisante d'acide sulfureux, pour arriver au maximum de fixation, n'accusaient pas de différences très remarquables au moment de les *comparer* avec la solution de fuchsine, alors même qu'on doublât ou triplât la quantité d'aldéhyde, c'est-à-dire que si l'on ajoutait graduellement l'aldéhyde formique au produit décoloré avec trop de SO^2, on arrivait jusqu'à la fixation de quatre molécules de fuchsine, sans pouvoir dépasser cette limite.

La quantité de violet est maximum lorsque celle de l'aldéhyde atteint 1 centimètre cube d'une solution à 33 p. 100 pour 5 centimètres cubes du produit décoloré, et elle se maintient constante pour des quantités d'aldéhyde dix fois plus grande (1 centimètre cube) et même plus. Ce maximum de fixation correspond à quatre molécules de fuchsine. Par l'action combinée du temps et de la température, la quantité de fuchsine fixée par le violet descend jusqu'à devenir constante et reste à trois molécules.

Influence du temps. — Pour trouver l'influence de ce facteur, il faut maintenir tous les autres constants.

A cet effet, une solution incolore de polysulfite fut préparée comme précédemment.

Cette solution correspond à 1 p. 1.000 de fuchsine, et le violet formé fut incorporé à une solution de fuchsine à 1 p. 1.000 aussi, de façon à ce que le rapport moléculaire de combinaison pouvait se déterminer par le rapport des volumes employés. Nous vérifiâmes aussi plusieurs fois, par le poids de la combinaison formée, la quantité de molécules fixées par le violet.

Pour construire les courbes représentant les variations du violet par l'action combinée du temps et de la température, on procède ainsi :

200 centimètres cubes d'une solution incolore de polysulfite contenant 10 p. 100 d'une solution de SO^2 à 7 p. 100 furent soumis, après avoir ajouté 4 centimètres cubes d'aldéhyde formique à 33 p. 100, à l'action du temps, à une température variant entre 10° et 20° C.

Le premier titre fut pris au bout d'un quart d'heure, les autres après chaque vingt-quatre heures, et en opérant comme ci-dessus.

Par la courbe correspondant à une température de 10° et de 15° C., après observations faites pendant dix jours, on voit que le nombre de centi-

mètres carrés de fuchsine, après avoir varié brusquement dans les deux premiers jours (de 20 cc. à 16 cc. 75), descend lentement pendant les trois jours suivants (de 16 cc. 75 à 16 cc.) jusqu'à se maintenir constant par intervalle de cinq jours, lorsque la fixation correspond à 3 mol. 2 de fuchsine pour une de violet.

En faisant varier la température de 25° à 35° C., on a une courbe montrant que la quantité de fuchsine fixée se maintient constante pendant quatre jours et qu'elle correspond à 3 mol. 1 de cette courbe, pour descendre ensuite indéfiniment. Lorsque cette diminution se produit, on remarque un trouble de la dissolution violette, dû au précipité qui donne naissance à la combinaison d'une partie de violet décomposé (colorant basique) avec ce qui n'est pas encore décomposé (colorant acide).

A l'aide du spectroscope, nous avons pu suivre les plus minimes variations de la structure intime de la molécule. En effet, aussitôt le colorant violet préparé, nous remarquâmes qu'il présentait une teinte plus violacée que celle qu'il avait lorsqu'on le laissait au repos, pendant un ou deux jours, ou quand il était soumis à l'action d'une température de 80° C. pendant une heure. Cette remarque préliminaire nous fit examiner minutieusement les spectres d'absorption correspondant aux solutions, en dissolvant une molécule du violet dans 20.000 litres d'eau et regardée sous une épaisseur de 4 millimètres; nous observâmes ainsi une bande d'absorption très nette qui comprenait dix petites divisions de l'échelle (36-46) et dont la longueur d'onde correspondait à 0 m. 586. Lorsque la bande occupait cette position quand, par l'essai volumétrique, on arrivait à quatre molécules de fuchsine pour une de violet, le spectroscope montrait que le colorant violet ainsi produit était instable à 30°C., car au bout de deux heures elle se déplaçait vers la partie plus réfrangible. Après vingt-quatre heures, la bande se trouvait entre les divisions 49 et 60 et sa longueur d'onde était de 0 m. 567 ; à ce moment, le violet fixait 3 mol. 15 de fuchsine.

A partir de ce point, la température étant maintenue entre 10° et 15° C., on ne notait pas de diminution de volume de la solution de fuchsine nécessaire pour saturer la même quantité de couleur violette.

Par contre, si la température atteignait 25°-35°, après avoir été constante pendant quatre jours, la quantité de fuchsine employée diminuait graduellement et la courbe prenait, par rapport à l'axe des abscisses, à peu près la même inclinaison que celle qu'elle avait avant de se maintenir constante. Ceci est dû à la décomposition partielle du violet en un colorant basique, lequel, se combinant avec la partie du colorant non décomposé, cause la diminution de concentration et, par conséquent, la diminution du nombre de centimètres cubes de fuchsine nécessaire pour la neutralisation complète.

Le spectroscope confirme ce résultat de l'analyse volumétrique : la solution trouble, qui fixait moins de trois molécules de fuchsine, donne dans des conditions identiques de concentration une bande *située dans la même région*, mais beaucoup plus faible. De plus, l'analyse colorimétrique indique une diminution d'intensité de la solution filtrée, comparée à celle qu'aurait la solution lorsqu'elle avait trois molécules et lorsqu'elle présentait une bande d'absorption $\lambda = 0^{\mu}.567$. La variation est alors quantitative et non qualitative, et le nombre de centimètres cubes de fuchsine employé diminue la quantité de colorant violet dissous.

Nous verrons ci-après que le précipité obtenu dans ces conditoins révèle une composition centésimale presque égale à celle de la combinaison obtenue, en précipitant le violet par la fuchsine, après avoir chauffé la solution à 50° C., pendant une demi-heure.

L'influence du temps dans la fixation de la fuchsine par le violet pour des quantités différentes d'anhydride sulfureux a été indiquée précédemment. Pour une quantité élevée de SO^2, la courbe prend l'aspect de celle correspondante à l'influence de la température ; lorsque la quantité de SO^2 est celle strictement nécessaire pour décolorer la solution de fuchsine, le nombre de centimètres cubes de fuchsine, fixés par le violet, se maintient constant, alors même que le temps varie.

La fixation dans ce cas est de trois molécules de fuchsine pour une de violet.

Influence de la température. — Comme le temps, elle influe sur la transformation du violet et hâte sa transformation en forme stable.

En chauffant à 80° C., pendant une demi-heure, la solution de violet aussitôt préparée, nous avons pu constater plusieurs fois que la quantité de fuchsine fixée par le violet variait entre 2,9 et 3 mol. 1. Si le chauffage se prolonge plus longtemps, ou si pendant le même intervalle de temps la température s'élève, on remarque un trouble, dû à la décomposition du violet, et le nombre de centimètres cubes de fuchsine employé descend constamment. Ce dernier phénomène est le même que celui observé dans l'action du temps : la diminution de la quantité de fuchsine employée est due à la diminution de la quantité de violet dissous.

La fixation de trois ou quatre molécules, suivant les conditions de l'expérience, fut vérifiée par le poids de la combinaison et par le dosage de l'acide chlorhydrique éliminé dans la réaction, correspondant à une quantité déterminée de fuchsine primitive utilisée pour obtenir le violet.

Dans les différents essais effectués, on prit 10 centimètres cubes de la solution de violet, auxquels furent ajoutés 30 ou 40 centimètres cubes de solution de fuchsine de même concentration que la solution primitive, suivant que le dit colorant violet fixait trois ou quatre molécules de fuchsine. Généralement et afin d'assurer la précipitation complète, on ajoutait une plus grande quantité de fuchsine et si la neutralisation était parfaite, le liquide filtré devenait incolore.

Après avoir éliminé complètement l'acide chlorhydrique produit par la réaction, au moyen d'un long lavage, le précipité colloïdal fut séché à 70° C. jusqu'à poids constant.

Le liquide filtré fut traité par NO^3Ag, le précipité fut dissous avec NH^3 et ensuite fut précipité à nouveau par NO^3H, afin de doser l'acide chlorhydrique éliminé.

Que la solution de violet fixe trois ou quatre molécules de fuchsine, il faut en retrancher la molécule de ClAg correspondante à celle de HCl éliminé, dans la phase de décoloration, puisque cette dernière reste dans la solution au moment où le violet se forme ; par conséquent, dans le premier cas, il existe cinq molécules, et dans le deuxième quatre molécules, au lieu de quatre et trois respectivement, qui correspondraient à la fixation de quatre et trois molécules de fuchsine par une de violet. Par l'action du temps, de la température et de la dilution, si elle n'est pas forte, on arrive à stabiliser les solutions de violet lorsqu'elles fixent à peu près trois molécules de fuchsine.

Influence de la dilution. — La dilution exerce son influence dans le même sens que le temps et la température, c'est-à-dire en faisant diminuer le nombre de centimètres cubes de fuchsine employé pour saturer une quantité déterminée de violet. La constance dans la fixation se remarque lorsqu'elle correspond approximativement à 3 ou 3 mol. 2 de fuchsine, ce qui a lieu lorsque la dilution arrive au cinquième ou au sixième. La courbe formée en prenant comme ordonnées le nombre de centimètres cubes de fuchsine et comme abscisse les concentrations, démontre parfaitement que la fixation constante correspond à 3 ou 3 mol. 2, lorsque la dilution varie entre 10 et 20 p. 100.

En résumé, le colorant violet en solution aqueuse se présente sous deux états : l'un instable et l'autre stable correspondent respectivement à la fixation de quatre et de trois molécules de fuchsine. Ces deux états se distinguent par la position des bandes d'absorption, et leur longueur d'onde $\lambda = 0^{\mu}$ 586 pour quatre molécules et 0,567 pour trois molécules.

Quant à l'influence de SO^2 et CH^2O, on constate que le maximum de fixation atteint quatre molécules de fuchsine, sans dépasser cette limite pour des quantités croissantes de réactifs; dans le cas particulier de SO^2, on remarque que, lorsque ce composé fait passer la solution de fuchsine à la limite de la décoloration, le violet formé fixe trois molécules de cette dernière. Le passage de la forme instable à la forme stable s'effectue par l'action du temps, de la température et de la dilution ; pendant ce passage, la bande d'absorption se déplace vers la partie plus réfrangible et en même temps le nombre de centimètres cubes de fuchsine employé diminue. Lorsque le déplacement de la bande cesse, la diminution cesse aussi et la fixation équivaut à ce moment à trois molécule de fuchsine.

Ces faits trouvent une facile interprétation avec la formule de Rosenstiehl et constituent, par conséquent, un argument de plus en sa faveur.

En effet, cet auteur admet l'existence de $3NH^2$ dans des conditions pareilles et un atome électronégatif mobile uni au carbone méthanique central. L'atome de Cl, dans la phase de décoloration, est remplacé par le groupe SO^3H, lequel, par sa grande instabilité, seulement dans des conditions spéciales de température et de dilution, peut provoquer la fixation d'une molécule de fuchsine, et les trois NH^2, qui se trouvent dans de pareilles conditions d'activité, sont capables de fixer trois groupes SO^3H, lesquels à leur tour déterminent, dans le colorant violet, la fixation de trois molécules de fuchsine dans les meilleures conditions de stabilité que celle du groupe sulfonique uni au carbone méthanique central.

Relativement à la formule de Schmidlin, on peut affirmer que non seulement elle complique l'explication des métamorphoses des sels de rosaniline, mais qu'elle ne donne pas pour les nouveaux faits d'interprétation satisfaisante, puisqu'elle admet seulement l'existence de 2 NH^2 ayant de communes propriétés.

2e Étude du violet obtenu avec l'aldéhyde formique et de sa combinaison avec la fuchsine.

Préparation et propriétés du colorant violet. — Nous allons examiner les moyens d'obtenir le maximum de rendement dans la préparation du violet.

Prud'homme (1) a pris un brevet pour son procédé, qui est une variante de celui employé par Schiff. On dissout 10 grammes de fuchsine dans un litre d'eau additionnée de 150 grammes de SO^4H^2 au dixième, et on ajoute 50 grammes d'aldéhyde formique à 40 p. 100 et 150 grammes de bisulfite de sodium à 34° B. On chauffe pendant une heure et on laisse en contact de 24 à 48 heures.

Pour éviter l'action du SO^4H^2 et la formation de SO^4HNa dans la solution de violet, nous avons dissous la fuchsine pure et cristallisée dans l'eau, de façon à obtenir une solution au 1,3 p. 1000 et ensuite nous fîmes passer un courant de SO^2 pur pendant le temps nécessaire, pour la décoloration complète.

Le polysulfite incolore obtenu ainsi fut traité par l'aldéhyde formique pure et chauffé légèrement à 60° C. pendant une heure. De cette façon, on obtient une solution pure du colorant violet apte à se prêter à l'étude de ses principales propriétés physiques et chimiques. Si l'on chauffe plus la solution, on remarquera, comme nous l'avons dit, un précipité produit par la combinaison d'une partie du colorant décomposé avec celle qui est restée intacte.

Nous pouvons confirmer les résultats de Prud'homme relativement à l'instabilité du violet acide

(1) *Revue générale des matières colorantes*, p. 216, année 1900.

de Schiff, qui, par simple chauffage de sa solution, pendant une période assez longue, se décompose en perdant les groupes SO^2H unis aux auxochromes NH^2, en un colorant *basique* qui se précipite avec une partie de violet *acide* non décomposée.

Nous avons pu aussi confirmer la réduction obtenue par Prud'homme. En chauffant la solution de colorant violet avec HCl et Zn et plaçant à l'extrémité du tube d'essai un papier imbibé de NO^3Ag ou $(CH^3COO)^2Pb$, on obtient, au bout d'un certain temps, une tache noire caractéristique du SH^2 et l'odeur nette de ce gaz. Après réduction complète, le liquide reste incolore et contient la leucobase du violet non sulfoné.

Reste encore à savoir si le colorant rétabli par l'oxydation de cette leucobase, est un colorant basique ayant les propriétés d'un violet méthyle.

Une propriété caractéristique du violet de Schiff est de former un précipité avec les colorants basiques tels que la fuchsine, dans la proportion d'une molécule du violet pour trois de fuchsine.

Étude de la combinaison du violet de Schiff avec la fuchsine. — Les recherches de Seyewetz (1) sur la nature des combinaisons des matières colorantes acides avec les matières colorantes basiques sont intéressantes pour l'analyse et l'étude de la constitution des matières colorantes.

Au cours de nos recherches, nous avions supposé que la précipitation obtenue en chauffant la solution du violet Schiff était due à la décomposition du violet acide ou colorant basique par la perte des groupes SO^3H et la combinaison consécutive de ce dernier avec la partie du violet primitif non décomposée. Nous avons cherché à produire directement ce corps, en traitant le violet *acide* de Schiff par la fuchsine.

L'expérience répondit complètement à notre supposition, la solution de violet précipite directement avec la fuchsine, et l'action de la chaleur sur le précipité provoque la formation d'une combinaison insoluble, ayant les mêmes caractères que celle obtenue par l'action de la fuchsine.

Cette difficulté ainsi résolue, nous avons rendu stable la couleur violette en la salifiant avec la fuchsine, et nous séparâmes ensuite les fractions obtenues dans les diverses précipitations, pour savoir s'il s'agissait vraiment d'espèces chimiques définies de la même nature, et si leur composition centésimale correspondait à celle calculée par la théorie.

Composition de la combinaison du violet avec la fuchsine. — La combinaison formée entre les deux colorants put être prévue par la théorie, en admettant : 1° l'existence de trois groupes NH^2 dans la molécule de fuchsine (formule de Rosenstiehl) capables de fixer trois groupes SO^3H, également stables ; 2° la combinaison d'une molécule de fuchsine pour chacun de ces groupes sulfoniques. Ceci peut être accepté sans difficulté, si l'on tient compte que Seyewetz a trouvé que les dérivés sulfo combinés du triphénylméthane se combinent avec autant de molécules de fuchsine qu'ils renferment de groupes sulfoniques.

Nous avons opéré de la façon suivante : 1 litre de solution de violet, préparé comme il a été dit, fut traité à 30 ou 40° C. par 3 litres d'une solution de fuchsine de même concentration que celle ayan servi à préparer le violet. On laisse un jour le produit formé se déposer, puis on filtre. Comme le précipité était colloïdal, le filtrage et le lavage jusqu'à élimination complète de HCl produit par la double décomposition (même après beaucoup de lavages, il reste encore dans le précipité quelques traces d'acide) durèrent à peu près deux jours. Ce précipité extrait du filtre fut étendu sur des plaques en verre et séché 24 heures à 60° C. Le produit pulvérisé fut séché ensuite à 100° C. jusqu'à poids constant et analysé.

En prenant la moyenne de ces différentes analyses et en la comparant à la composition centésimale, calculée par la théorie, pour la combinaison d'une molécule de violet avec trois de fuchsine, on obtient un résultat très satisfaisant. (Voir les chiffres dans le texte espagnol.)

Le précipité obtenu par décomposition du violet, dû à l'action combinée du temps et de la température, donnait une composition centésimale très approchée de la précédente.

L'analyse de la fuchsine qui servit de base pour la préparation du violet se rapproche beaucoup de celle calculée pour le chlorhydrate de paratriamine diphénylcrésylméthane et se trouve d'accord avec les chiffres obtenus par Rosenstiehl pour le même monochlorhydrate. (Thèse, 1871, p. 123.)

La quantité de H et de Cl obtenue diffère de celles exigées par la théorie et, suivant Rosenstiehl (*Annales de chimie et de physique*), ceci est dû à ce que le chlorhydrate de rosaniline retient une certaine quantité d'eau, qui, à la température où elle s'en va, altère le produit et enlève une partie du chlore sous forme d'acide chlorhydrique. Ce fait a été confirmé par Schmidlin, qui est arrivé à démontrer qu'à 130° C. le chlorhydrate de rosaniline renferme encore de l'eau, qu'il est impossible d'éliminer sans provoquer une décomposition partielle.

De tout ce qui précède, on déduit que la composition centésimale de la combinaison correspond à une molécule de violet pour trois de fuchsine, avec élimination de trois molécules d'acide chlorhydrique. La formule de constitution, qui symbolise le mieux ces résultats et les autres propriétés du composé, est sans doute celle que la théorie indique pour la pararosaniline :
soit avec la fuchsine ordinaire :

$$SO^3H.C \equiv \left[C^6H^4NH - CH^2.SO^3.C \begin{cases} (C^6H^4NH^2)^2 \\ C^6H^4 \begin{cases} NH^2 \\ CH^3 \end{cases} \end{cases} \right]$$

Dans ce cas, les groupes fonctionnels SO^3H du violet jouent le rôle important de groupes salifiables, et c'est à eux qu'on doit la fixation de trois molécules de fuchsine, malgré qu'ils se trouvent dans les chaînes latérales ses auxochromes NH^2. Le groupe SO^3H, qui s'unit au carbone méthanique

(1) Thèse, *Faculté des Sciences de Lyon*, p. 9, 1900.

central, est capable, dans certaines conditions spéciales de température et de concentration, de fixer aussi une molécule de fuchsine ; lorsque ces conditions sont remplies, le composé violet renferme quatre molécules de fuchsine.

Ces expériences viennent à l'appui de la formule proposée par Rosenstiehl et sont en désaccord avec celle de Schmidlin.

Propriétés. — La combinaison du violet acide de Schiff avec la fuchsine est assez stable : on peut la chauffer jusqu'à 110°C. sans décomposition. Elle est presque complètement insoluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool.

Elle se dissout dans l'eau chaude et se précipite par refroidissement : dans certaines conditions, on obtient une véritable solution colloïdale. En la dissolvant dans l'eau chaude et réduisant par HCl et Zn, on la transforme en leucodérivés stables, et en même temps il y a production de SH^2, due à la réduction des groupes sulfoniques.

La solution aqueuse chaude présente au spectroscope deux bandes d'absorption, l'une à la suite de l'autre, appartenant respectivement au violet stable et à la fuchsine. La bande correspondante à la fuchsine est beaucoup plus intense que l'autre, ce qui s'explique facilement, si nous tenons compte que, dans ladite combinaison, il rentre en plus grand nombre des molécules de la première. Par dilution, on arrive à faire disparaître complètement la bande correspondant au violet, il reste seulement celle de la fuchsine. Par l'action de l'acide sulfureux, on obtient le résultat contraire, c'est-à-dire que la bande de fuchsine disparaît par décoloration, et il reste celle du violet.

En étudiant les propriétés tinctoriales de la combinaison, nous avons pu trouver un argument de plus à l'appui de la théorie chimique de la teinture. Certes, dans le bain de teinture, cette combinaison se dissociera dans ses éléments constituants, et si nous supposons que la fixation de la couleur sur fibre animale est due à la *combinaison* des groupes acides et basiques du principe actif de cette fibre acide *laniginique*, nous devons admettre aussi que les deux constituants formés par suite de la dissociation de la combinaison saline se fixent simultanément sur les deux groupements de l'élément textile, et la nuance serait rouge violacé. Si nous représentons par VF la combinaison et par $A\begin{cases}COOH\\NH^2\end{cases}$ la molécule active du textile, nous pouvons exprimer ainsi la réaction :

$$V.F + A\begin{cases}COOH\\NH^2\end{cases} = A\begin{cases}COOH\text{-}V\\NH^2 - F\end{cases}$$

Rouge violet.

Mais si le bain est alcalin, le violet se trouvera neutralisé et le colorant basique saturera le groupe acide de la laine, donnant une teinture rouge :

$$V.F + \text{base} + A\begin{cases}COOH\\NH^2\end{cases} = V\ \text{base} + A\begin{cases}COOH.F\\NH^2\end{cases}$$

Rouge.

Par contre, si le bain est acide, le groupe basique de la laine se combinera avec le colorant acide qui provient de la dissociation de la combinaison saline, et il en résultera une nuance violette :

$$V.F + \text{acide} + A\begin{cases}COH\\NH^2\end{cases} = \text{acide} + A\begin{cases}COOH\\NH^2V\end{cases}$$

Violet.

Ces prévisions de la théorie chimique de la teinture ont été confirmées par l'expérience ; dans un bain neutre, la laine se teint en un rouge violacé ; dans un bain ammoniacal, en rouge, et dans un bain acide (avec acide tartrique), en violet.

En outre, par cette méthode on a pu séparer les colorants rouges et violets qui constituent la combinaison saline : la solution colorante après la teinture dans un bain ammoniacal donnait la bande caractéristique du colorant violet et, après la teinture dans un bain acide, celle correspondante à la fuchsine.

Dans l'un et l'autre cas, l'observation spectroscopique se faisait après l'extraction complète d'une des couleurs.

(*Fin.*)

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ D'INCOMBUSTIBILISATION DES ETOFFES

Par A. CHAPLET.

Toutes les recettes d'apprêts pour l'incombustibilisation des étoffes — et depuis celle proposée en 1735 par Obadiah Wyld, on en imagina un très grand nombre — ; sont généralement, abstraction faite des divers adjuvants non vraiment incombustibilisants, à base de combinaisons diverses d'ammonium, de bore ou de tungstène. Les sels d'ammonium sont de tous les plus généralement employés : leur prix en effet est assez bas, d'autant que l'on peut utiliser les produits fabriqués avec différents résidus industriels (1). Leur effet ignifugeant est très marqué : il y a, sous l'influence de la chaleur, décomposition avec formation de gaz ne pouvant brûler. Enfin ils n'ont pas l'inconvénient de provoquer à la longue une altération des fibres, ce qui a lieu dans le cas de l'emploi des composés du bore par exemple, comme l'ont constaté Versmann et Oppenheim (1) ; les étoffes ignifugées étant en effet fortement imprégnées de sels combustibilisants, sont particulièrement sensibles à toute action nocive de ces composés. On voit que les sels d'ammonium possèdent un ensemble de propriétés que n'ont pas leurs succédanés.

(1) Cf. par exemple les procédés de préparation d'apprêt à base de phosphate d'ammoniaque, préconisés par Besnon : Troost, *Bull. de la Soc. d'encouragement*, 1887.

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, 1863, p. 350.

Aussi entrent-ils dans la composition de tous les apprêts ignifuges les plus employés : les recettes de M. Girard, résultant de recherches effectuées au laboratoire municipal de Paris, les formules Abel Martin, qui, après expériences publiques faites avec le plus grand succès, furent adoptées par les grands théâtres parisiens ; sont à base de sulfate, carbonate et phosphates d'ammoniaque. On employa également les chlorures, oxalates, borates, etc. (B. F. 267297, 1897). Enfin, plus récemment, M. C. Coffigner proposa le phosphate double d'ammonium et de magnésium (1). Ce dernier sel a la propriété de ne pas être soluble comme les autres composés ammoniacaux usuels (l'arséniate ammoniaco-magnésien, le chloroplatinite d'ammonium, le phosphomolybdate ammoniacal, n'étant évidemment pas d'emploi pratique). Le produit se prête ainsi plus facilement à la préparation des enduits ignifuges en combinaison avec les poudres pigmentées diverses et a le grand avantage de résister à l'action de l'eau. Mais, au point de vue de l'application aux recettes d'apprêts, cette insolubilité a le grave inconvénient de rendre impossible l'imprégnation parfaitement intime des fibres : l'apprêt fond et ne résiste pas au frottement.

Nous avons imaginé, dans le but de pouvoir obtenir une incombustibilisation parfaite présentant le double avantage d'une fixation intime et de la solidité au frottement et au lavage ; de provoquer la formation du composé insoluble incombustibilisant dans le sein même de la fibre. Quoique basée sur l'emploi de produits déjà utilisés dans le même but, la méthode est, on le voit, tout à fait nouvelle ; elle diffère des procédés usuels comme la teinture par diazotage et développement de la nuance primitive se différencie de la simple teinture directe avec les colorants substantifs.

Il suffit en effet de foularder un tissu de coton ou de laine dans une solution concentrée d'un phosphate, puis d'immerger l'étoffe parfaitement exprimée dans un bain d'ammoniaque contenant une faible proportion de chlorure de magnésium, pour que le phosphate contenu dans la fibre soit complètement précipité. On rince ensuite en eau légèrement ammoniacale, pour éliminer l'excès de sel magnésien soluble ainsi que le précipité non fixé dans les fibres. Le tissu ainsi préparé, de nombreux essais nous permettent de l'affirmer, résiste assez bien à l'action de la chaleur pour être dit *ignifugé*. Il importe de rappeler à ce propos que l'épithète n'a rien d'absolu : il n'y a pas de tissus absolument incombustibles, sinon les étoffes d'amiante. Soumis à l'action de la flamme, les tissus apprêtés par notre procédé, finissent évidemment par brûler, mais très lentement et difficilement ; au reste, l'action ignifuge est absolument analogue à celle des autres incombustibilisants usités, puisque dans la plupart des cas les sels ammoniacaux sont les constituants essentiels de ces genres d'apprêts.

Tous les sels solubles de l'acide phosphorique peuvent évidemment être employés pour l'imprégnation préalable des fibres : nous avons préféré, uniquement à cause de son bas prix, le phosphate monocalcique aux autres phosphates du commerce. Ce sel constitue en effet l'élément actif des superphosphates de chaux employés en énormes quantités comme engrais. Traité par l'eau, le superphosphate donne une solution de phosphate acide, le sulfate de chaux, le sable (et autres impuretés analogues) et la faible quantité de phosphate bicalcique (ou rétrogradé) restant insolubles. On devra préférer les superphosphates riches (20 p. 100 de P^2O^5), qui donnent moins de résidus inutilisables. Quant aux solutions, elles seront préparées avec les eaux de lavages de l'insoluble laissé par le superphosphate employé lors de la précédente opération.

Il est à recommander d'employer des solutions phosphatées très riches (15 à 20 de superphosphate concentré p. 100 de bain), et d'exprimer fortement après imprégnation ; la formation du précipité ayant tendance à se faire à la surface des fibres si l'on n'observe pas ces précautions. Après foulardage rapide en bain de phosphate, — l'imprégnation se fait très vite — puis expression parfaite, on traite la fibre par une solution ammoniacale de sel magnésien. Comme, industriellement, le tout devrait se faire à la continue, il conviendrait d'opérer au large plutôt qu'à boyau, pour permettre une action plus énergique du cylindre essoreur.

On peut employer pour le second bain des eaux ammoniacales résiduelles de l'épuration du gaz d'éclairage ; leur prix de revient est bien inférieur aux produits même impurs du commerce. L'eau ammoniacale au maximum de concentration doit être additionnée de 2,5 p. 100 de chlorhydrate d'ammoniaque et de 2,5 p. 100 de chlorure de magnésium. Le tissu à traiter doit séjourner un quart d'heure environ dans le bain ; on devra remuer constamment pendant ce temps. Non seulement en effet on facilite ainsi la précipitation, qui n'est jamais instantanément complète, mais on détache du tissu le phosphate ammoniaco-magnésien non fixé dans la fibre, ce qui empêche l'apprêt de poudrer ultérieurement. On lave ensuite à l'eau ammoniacale, essore et sèche. Le précipité, recueilli au fond des bains de précipitation et de rinçage, doit être réutilisé : on le fait dissoudre dans un minimum d'acide chlorhydrique et on remonte les bains d'imprégnation avec cette solution. D'ailleurs, si le premier essorage est suffisamment fort, l'on ne doit recueillir que très peu de précipité.

Ces recettes n'ont encore été l'objet que d'essais de laboratoire ; c'est dire qu'elles sont susceptibles de nombreuses modifications. Peut-être, par exemple, pourrait-on avantageusement substituer au chlorure de magnésium les sels naturels de Stassfurth, où le chlorure est associé à divers autres sels : tachydryte, kaïnite, carnallite. De même, les différents détails d'application sont évidemment très modifiables ; il n'y a là qu'une question de mise au point assurément très facile. D'ailleurs, dans toutes les recettes d'apprêts, la nature et les pro-

(1) Ch. Coffignier, *The Oil and Colour Trades Journal* et *Revue de chimie industrielle*, 1909.

portions des constituants, ainsi que les détails d'application, doivent constamment varier selon la nature des tissus et le mode d'apprêt désiré, en sorte qu'il eut été inutile de donner quantité de détails précis.

L'apprêt usuel des tissus ignifugés peut ensuite être traité comme à l'ordinaire; on conçoit que, le sel ammoniaco-magnésien étant insoluble, la pièce puisse sans inconvénients subir l'immersion des divers liquides d'apprêts. L'application d'agents épaississants et encollants rend au contraire l'adhésion plus parfaite : l'étoffe « poudre » moins.

Nous devons enfin mentionner la question de propriété industrielle, qui pourrait inquiéter certains fabricants. La seule antériorité que l'on puisse opposer à notre procédé est le brevet français de M.M. Terrisse et Coffigner (n° 398956 d'avril 1909). Mais, outre que l'emploi du sel ammoniacal insoluble est proposé pour la préparation des peintures et enduits plutôt que pour celles des mélanges d'apprêt, il y a, entre leur méthode et la nôtre, cette différence fondamentale que l'on emploie d'une part le produit tout préparé, tandis que d'autre part on provoque la formation du sel sur fibre, en faisant réagir dans certaines conditions des réactifs différents de ceux utilisés dans le premier cas. Comme l'on ne peut en France faire breveter aucun principe, il nous semble que la propriété de l'emploi du nouveau sel ignifuge doit être bornée à ses conditions d'application ; or, non seulement celles que nous avons innovées sont tout à fait différentes, mais elles constituent tout l'intérêt du traitement. Nous laissons d'ailleurs aux industriels intéressés le soin d'élucider la question.

LE COMMERCE ITALIEN EN COULEURS, TEINTURES ET TANNINS POUR L'ANNÉE 1908

Ces produits forment la quatrième catégorie du tarif des douanes italiennes.

L'importation *des produits pour la teinture et la tannerie des couleurs* a augmenté de 16 p. 100 environ, au total, pendant les six premières années; l'exportation a plutôt diminué.

	1903	1904	1905
Import. L. . .	32.345.850	35.307.281	33.345.859
	1906	1907	1908
— —	36.274.545	37.607.145	37.353.866
	1903	1904	1905
Export. L. . .	8.973.191	7.368.047	7.834.913
	1906	1907	1908
— —	9.185.118	6.949.202	7.460.421

La moitié environ des produits de cette catégorie est formée par l'Allemagne. La France, par contre, occupe une place très peu importante, comme nous le constaterons pour les différents articles.

L'exportation n'est intéressante que dans les sumacs produits par la Sicile.

* * *

Les *bois pour la teinture et la tannerie* (198.776 quintaux en 1904, 176.426 en 1905, 223.424 en 1906, 272.365 en 1907, 218.517 en 1908), non moulus, arrivent directement des pays de production : République Argentine, 174.834 quintaux en 1908, 5.299 d'Algérie et de Tunisie, 15.557 de Turquie, des Indes anglaises, 2.452. La France figure pour 3.772 quintaux.

Les bois non moulus sont exempts de droits de douane. Au contraire, les bois moulus doivent acquitter un droit de L. 2 les 100 kilogrammes, mais leur importation est peu considérable, quoiqu'en augmentation depuis deux ans : 329 quintaux en 1904, 907 en 1907, 1.468 en 1908. La France est le fournisseur le plus important : 1.342 quintaux en 1908.

Malgré la réduction du prix moyen attribué aux bois pour la teinture et le tannage, l'importation annuelle dépasse encore trois millions de lire.

Une diminution s'est produite pendant les trois dernières années dans l'importation des *racines, écorces et fruits pour la tannerie et la teinture*, non moulus, mais elle atteint encore en moyenne presque cinq millions de lire par an. En quantité nous avons : 254.457 quintaux en 1904, 253.462 en 1905, 233.088 en 1906, 142.071 en 1907, 233.199 en 1908.

Les principaux fournisseurs sont : la Turquie 60.443 quintaux en 1908, l'Algérie 36.535, la Tunisie 30.195, l'Espagne 27.413, la France 20.487, les Indes 15.539 quintaux, etc.

Ces mêmes produits *moulus* sont fournis par la France, 1.795 quintaux en 1908, sur un total de 2.017.

L'importation est stationnaire.

L'exportation, peu considérable, a comme principaux clients l'Autriche et la Suisse.

Comme nous l'avons dit, le *sumac* est un produit d'exportation :

	1904	1905	1906
Non moulu, quint. .	136.297	147.513	174.183
	1907	1908	
— —	79.194	71.074	
	1904	1905	1906
Moulu, quint. . . .	233.765	225.207	204.673
	1907	1908	
— —	149.979	153.228	

Les principaux acheteurs sont l'Angleterre, les États-Unis, la France, l'Allemagne la Belgique et l'Autriche.

L'importation des *autres feuilles, lichens, fleurs, herbes*, pour les mêmes industries, après avoir sensiblement diminué pendant quelques années : 75.739 quintaux en 1904, 8.939 en 1905, 674 en 1906, 19.595 en 1907, a repris en 1908 : 55.158 quintaux au profit de la Tunisie, 43.273 quintaux exempts de droits.

L'importation du *gambier et du cachou* intéressant les Indes, tend à diminuer : 9.905 quintaux en 1904, 6.569 en 1905, 5.602 en 1906, 4.025 en 1907, 3.998 en 1908. Cette diminution semble s'être accentuée en 1909.

L'importation de l'*indigo naturel*, qui était fourni par les Indes, la Belgique, la France, tend à diminuer : 4.614 quintaux en 1904, 2.160 en 1905, 1.419 en 1906, 944 en 1907, au profit de l'*indigo synthétique* importé totalement d'Allemagne : 3.192 quintaux en 1905, 3.474 en 1908, en forte augmentation en 1909.

L'indigo est exempt des droits de douane.

Les *extraits colorants de bois*, malgré une petite reprise en 1909, marquent à l'importation une tendance à la diminution : 8.907 quintaux en 1904, 7.884

en 1906, 5.573 en 1908, provenant des Etats-Unis ; 2.467 quintaux en 1908, de France 1.572, d'Angleterre 914.

L'exportation n'atteint pas 2.000 quintaux en moyenne par an.

Ces produits acquittent un droit de L. 10 les 100 kilogrammes.

La France fournit les quatre cinquièmes des *terres colorées* naturelles et artificielles : 7.636 quintaux en 1908, sur un total de 9.822 quintaux. L'Allemagne suit avec 1.217 quintaux.

L'importation se maintient, avec tendance à augmenter.

Droit L. 4 les 100 kilogrammes.

L'exportation est plus considérable, variant de 30.000 à 45.000 quintaux par an, expédiés aux Etats-Unis, en Autriche, Angleterre, Allemagne, etc.

Mais les *couleurs dérivées du goudron et d'autres substances bitumineuses* et les *couleurs non dénommées* sont l'article le plus intéressant de cette catégorie.

L'importation des premières a augmenté sensiblement depuis 1904 et fera certainement d'autres progrès, malgré le recul qui s'est produit en 1908, par suite de la crise générale, notamment dans l'industrie du coton.

La statistique les divise en deux catégories :

	1904	1905	1906
A l'état sec, quint. . . .	36.574	40.820	50.505
	1907	1908	
— —	57.171	53.484	
	1904	1905	1906
En pâte ou liquides, quint.	4.301	4.271	3.941
	1907	1908	
— — —	3.433	3.831	

On peut dire que le commerce des couleurs dérivées du goudron à l'état sec est entre les mains de l'Allemagne (44.190 quintaux en 1908) et de la Suisse (4.994), l'Angleterre figure pour 2.417 quintaux et la France n'a fait que 1.238 quintaux.

L'Allemagne fait également les deux tiers de ces produits en pâte : 2.365 quintaux en 1908 ; l'Angleterre n'en a importé que 961 quintaux, la France 269.

Les couleurs de goudron sont exemptes de droits de douane.

Dans les couleurs non dénommées soumises au droit de L. 10 les 100 kilogrammes, l'Allemagne vient encore en tête avec 11.102 quintaux en 1908, sur une importation totale de 17.711 quintaux ; viennent ensuite l'Angleterre, la France et la Hollande.

Le chiffre annuel se maintient à environ trois millions de lire.

L'importation annuelle de *vernis* est actuellement de quatre millions environ et tend à augmenter au profit de l'Allemagne, de l'Angleterre ou de la France.

Les vernis à l'alcool représentent un chiffre peu considérable : 200 à 250 quintaux par an.

Par contre, nous avons pour les vernis sans alcool :

	1904	1905	1906
Contenant des huiles minérales, quint.	1.202	1.591	2.212
	1907	1908	
—	2.831	6.058	
	1904	1905	1906
Autres, quint.	10.508	11.186	14.569
	1907	1908	
— —	14.518	13.917	

En 1908, l'Allemagne a fourni des premières 1.126 quintaux, des autres 5.101, l'Angleterre 2.165 et 3.866, la France 1.219 et 3.122.

Les chiffres provisoires de 1909 marquent une nouvelle augmentation.

Les vernis à l'alcool, outre le droit de L. 30 applicable aussi aux vernis sans alcool contenant des huiles minérales, acquittent la surtaxe de L. 133.33 par quintal, poids net légal.

Les vernis « autres » sont soumis au droit de L. 20 les 100 kilogrammes.

L'Allemagne, l'Autriche, la France et l'Angleterre fournissent les différentes sortes de crayons : six à huit cents quintaux par an, soumis aux droits de L. 50 et 100 suivant la qualité.

Les *encres d'imprimerie* sont fabriquées dans le pays par des maisons étrangères. La plus importante est française.

Par conséquent, l'importation est limitée (1.200 quintaux environ de 1904 à 1907). Cependant on constate depuis deux ans une certaine reprise.

Les *encres de toute autre sorte* sont importées par la France et l'Allemagne, qui ont augmenté leur chiffre d'affaires. Importation totale : 2.667 quintaux en 1905, 2.157 en 1907, 3.036 en 1908.

Les encres d'imprimerie acquittent un droit de L. 12 les 100 kilogrammes ; les autres de L. 15.

Malgré la concurrence des fabriques nationales, l'importation du *cirage* en boîtes se maintient et tend même à augmenter au profit de l'Allemagne. Quelques maisons ont fait une puissante réclame et introduit leurs produits chez tous les droguistes.

L'importation est passée de 2.986 quintaux en 1904, à 3.828 en 1908, dont 3.511 d'Allemagne, 261 de France.

Le cirage en boîtes et flacons est soumis au droit de L. 12 les 100 kilogrammes.

Le cirage en d'autres récipients acquitte le droit de L. 8 les 100 kilogrammes, mais l'importation est insignifiante : 310 quintaux en 1908, dont 176 de France.

L'exportation tend plutôt à diminuer. Les meilleurs clients de l'industrie italienne sont la Turquie et l'Égypte.

Le *noir d'os* est fourni par l'Allemagne et la Belgique, 1.979 et 1.549 quintaux respectivement en 1908, sur un total de 4.766 quintaux. La France en a fourni 214 quintaux en 1908, 362 en 1907, 518 en 1906.

L'importation du *noir de fumée* n'atteint pas 2.000 quintaux par an provenant de France : 607 quintaux en 1908, d'Allemagne, 403, des Etats-Unis 315.

Le *noir non dénommé*, dont l'importation a presque doublé pendant les cinq dernières années, passant de 2.420 quintaux en 1904 à 4.294 en 1908, est fourni par l'Allemagne : 3.068 quintaux en 1908 ; la Hollande 642, la France 379.

Le noir d'os est soumis au droit de douane de 0 fr. 50 les 100 kilogrammes ; les autres noirs de L. 5 au quintal.

*
* *

Une partie des matières premières que nous avons examinées dans ce chapitre, c'est-à-dire les racines, écorces, etc., sont désormais importées directement des pays de production et il nous serait difficile de lutter dans ces articles, mais dans les couleurs qui représentent une somme importante d'affaires, la France fait trop peu.

La place a été prise par les industriels allemands, qui ne se sont pas contentés de simples représentants, mais

qui ont installé des succursales avec des dépôts importants pour pouvoir servir la clientèle avec rapidité et pour la faire suivre de plus près par leur propre personnel.

Nous ne connaissons pas une seule maison française qui ait entrepris une lutte sérieuse sur ce terrain, et il n'est pas étonnant dès lors que notre chiffre d'affaires soit insignifiant par rapport aux dix-huit millions que fait annuellement l'Allemagne.

Notre situation est meilleure dans les vernis, mais l'Allemagne et l'Angleterre font plus de progrès que nous, bien que la situation au point de vue douanier soit exactement la même. (Communication de la *Chambre de commerce française* de Milan).

NOUVELLES COULEURS

Jaune hélindone 3 GN pate (*Farb. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech.*, *n°* 52.)

C'est un colorant pour coton teignant sur cuve ; son affinité pour les fibres animales est très faible.

La cuve mère s'obtient à froid avec :

Jaune hélindone 3 GN.	10 kgr.
Eau	40 à 50 lit.
Soude caustique 40° B.	5 lit.
Hydrosulfite en poudre.	4 kgr.

L'eau du bain de teinture est corrigée et rendue non oxydante avec 200 à 300 grammes carbonate de soude par mètre cube et 200 grammes d'hydrosulfite. On ajoute 40 à 70 grammes sulfate de soude et 20 à 35 grammes par litre d'eau et selon la concentration du bain.

La teinture s'effectue à froid, la marchandise, sous le bain ; après avoir exprimé à l'air, on laisse oxyder 25 à 30 minutes et savonne un temps égal (2 grammes de savon par litre). L'eau bouillante et un vaporisage sous pression donnent de moins bons résultats comme vivacité et solidité à la lumière.

En mélange avec les *indigos* MLB ou MLB/T, le *jaune hélindone* forme des verts intéressants.

En impression, il n'est rongé ni par le chlorate ni par l'hydrosulfite, il peut donc servir à colorer les rongeants pour grenat α-naphtylamine, rouge para et indigo.

Jaune xylène Lumière R. (*Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz*).

(*Ech.*, *n°* 53.)

La nuance de ce nouveau jaune est plus rougeâtre que celle des anciennes marques 2 *G* et 3 *G*. (voir *R. G. M. C.*, t. **13**, pp. 101 et 302) ; ses propriétés sont les mêmes, sa solidité à la lumière est encore supérieure à celle de la *tartrazine*.

Pour avoir un bon unisson, il est préférable de teindre avec de l'acide acétique.

La soie se teint, comme la laine, mais le coton est réservé.

Sulforhodamines B et B extra, G et G extra (*Farb. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech.*, *n°s* 54 et 55.)

La teinture de la laine se fait en bain acide en présence de sulfate de soude et d'acide sulfurique. L'unisson est excellent ; la solidité au frottement, aux alcalis, à l'épaillage, au soufrage, à la lumière est bonne ; par contre, les colorants résistent mal à l'eau, au potting et au foulon.

Les nuances directes sont vives, la marque *B* peut servir à nuancer les bleus ; avec la *flavazine S* et la *cyanine B*, les nuances obtenues sont dichroïques.

La soie est teinte, comme d'habitude, sur bain de savon de grès coupé.

En impression, on peut les employer seules, ou pour colorer les rongeants à l'hydrosulfite.

Les marques *B extra* et *G extra* sont quatre fois plus concentrées que les marques *B* et *G*.

Vert dianile brillant G. — Bleus dianile brillants 3 G et 6 G (*Fabw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech.*, *n°* 56.)

La nuance de ces colorants substantifs est très vive ; l'unisson est bon, mais la solidité au lavage et à la lumière laisse à désirer. La teinture se fait comme d'habitude sur bain additionné de sel marin et de sulfate de soude calciné.

Le prix et le rendement de ces colorants sont avantageux.

Vert bleu thional BB (*Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz*).

(*Ech.*, *n°* 57.)

Ce colorant au soufre se teint, comme d'habitude, sur bain de sulfure de sodium (0,25 à 6 p. 100, additionné de carbonate de soude calciné (3 gr. par litre) et de sulfate de soude (30 gr. par litre d'eau).

Les nuances sont bien solides.

Lanafuchsine brillante SL (*Cassella et Manufacture Lyonnaise*).

(*Ech.*, *n°* 58.)

L'intérêt de cette nouvelle marque sur celles déjà connues est sa solidité à la lumière encore plus grande et sa nuance plus vive. La solidité aux alcalis est tout aussi bonne.

La teinture de la laine s'effectue, comme d'habitude, sur bain additionné de sulfate de soude (20 p. 100) et d'acide sulfurique (4 à 6 p. 100).

La série est teinte dans un bain de savon de grès coupé à l'acide sulfurique.

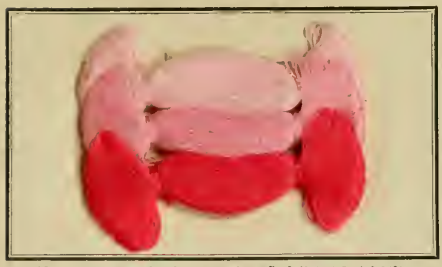
Bleus purs pour coton B et R (*Act. Gesellschaft für Anilin-Fabrikation*).

(*Ech.*, *n°s* 60 et 61).

Ces bleus substantifs sont très vifs comme nuance, ils se rapprochent des bleus basiques sous ce rapport, mais ils n'en ont pas la solidité.

Par contre, leur teinture se fait plus simplement sur bain de sulfate de soude (20 p. 100) et d'acide acétique (2 p. 100).

La solidité au lavage, aux alcalis, au chlore et à la lumière laisse à désirer.



N° 38. — **Rose algol R en pâte** [*By.*] (0,5; 1,5 et 6 0/0).

N° 39. — **Benzo jaune lumière 4 GL extra** [*By.*] (0,15; 0,5 et 1,5 0/0).

N° 40. — **Rose algol R en pâte** [*By.*] (30 0/0).

N° 41. — **Orangé rosanthrène R** [*I.*] (5 0/0).

N° 42. — **Écarlate direct solide 8 B** [*I.*] (3 0/0).

N° 43. — **Brun cibanone B** [*I.*] (3 0/0).

N° 44. — **Bleu au chrome à l'acide 3 G** [*By.*] (3 0/0).

N° 45. — **Brun cibanone V** [*I.*] (5 0/0).

N° 46. — **Bleu au chrome à l'acide R** [*By.*] (3 0/0).

N° 47. — **Brun sulfone à l'acide 4 R** [*By.*] (2,5 0/0).

N° 48. — **Bleu au chrome à l'acide BRN** [*By.*] (3 0/0).

N° 49. — **Brun sulfone à l'acide 2 R** [*By.*] (2,5 0/0).

N° 50. — **Noir sulfone cyanine 2 B** [*By.*] (5 0/0).

N° 51. — **Noir au chrome à l'acide RL** [*By.*] (5 0/0).

INDOGÈNES IMMÉDIATS BCL et RCL (*Cassella et Manuf. Lyonnaise*).

(*Ech.*, *nos* 62 *et* 63).

Ces deux nouvelles marques conviennent surtout pour la production de nuances indigo avec nuançage à volonté à l'aide des autres *indogènes* ou *bleus immédiats*.

Le coton, sous toutes ses formes, peut être teint avec ces nouveaux colorants, la teinture s'effectuant, comme d'habitude, en présence de carbonate, de sulfate et de sulfure de sodium. Il ne faut pas faire bouillir, pour éviter de ternir la nuance. L'oxydation à l'air après teinture donne des tons un peu plus vifs. Le traitement aux sels métalliques augmente encore la résistance à la lumière et au lavage, et donne des teintes un peu plus pleines.

CYANINES ACIDES BFL, BL, GFL (*Act. Gesell. für Anilin-Fabrik.*).

Ech., *nos* 64 *et* 65).

Ces nouvelles marques ont sur les anciennes (voir *R. G. M. C.*, 1908, t. **12**, p. 23) l'avantage de mieux résister à la boue et au décatissage, et d'être plus solides au frottement, aux acides, au carbonissage et au repassage

A la lumière, leurs teintures se dégradent en bleu et elles conservent leurs nuances à la lumière artificielle. La solubilité des colorants est bonne, ainsi que leur unisson en bain sulfurique.

Les teintures résistent médiocrement à l'eau bouillante et à la surteinte ; leur résistance à l'eau et au lavage est assez bonne, toutefois les blancs sont légèrement teints.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 2 février 1910.*

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Ém. Nœlting, H. Schmid, Th. Bauman, Ch. Vaucher, M. Battegay, Eug. Stalder, Edm. Bourcart, And. Lipp, Léon Bloch, Ch. Weiss, Aug. Romann, Em. Lang, Eug. Wild, Aug. Thierry-Mieg, Georges Wyss, Félix Binder, Ferd. Oswald ; total, 18 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1, 2, 3, 4. *Brun de paramine par oxydation. — Son nuançage au moyen de fuscamine. — Production de tons bistres et olives. — Noir d'oxydation à la paramine. — Enlevage blanc et couleurs sur brun de paramine nuancé à la fuscamine, donnant des tons allant du bistre à l'olive. — Enlevage blanc et couleurs sur noir d'oxydation à la paramine, avec ou sans addition de fuscamine.* — M. Henri Schmid présente une note sur de « nouvelles couleurs solides par oxydation engendrées sur la fibre ». Le brun paramine, qu'on ne savait pas nuancer autrefois, affecte des teintes plus franches et plus jaunes en faisant intervenir dans la réaction la fuscamine en quantité modérée. La nuance de bistre de manganèse est, entre autres, facile à atteindre de cette manière.

Si, dans les mélanges de paramine et fuscamine, cette dernière prédomine, la réaction prend une tournure inattendue ; il n'en résulte pas un mélange des deux bruns, mais des teintes *olive*, qui en sont plutôt complémentaires. On peut enluminer ces olive à la façon du noir Prud'homme, qui forment ainsi un article similaire.

L'observation de M. Henri Schmid, qu'on peut directement appliquer la réaction Prud'homme à la paramine, malgré l'insolubilité du ferrocyanure de cette base, offre un intérêt pratique. Elle est basée sur le fait que la paramine libre n'est pas précipitée par le prussiate alcalin et qu'un brun vapeur peut, par conséquent, être composé de paramine, sel ammoniac, chlorate de soude et ferrocyanure de potassium. De pareilles couleurs sont assez stables pour pouvoir être séchées sur *tambour*, avant l'impression des enlevages.

Une couleur concentrée de la composition indiquée donne, dans le Mather-Platt, un noir intense, inaltérable à l'acide sulfureux et inoffensif pour la fibre.

L'impression de ce travail au Bulletin est votée.

5. *Blanchiment du coton, déparementage*, par M. E. Justin-Mueller. Rapport de M. E. Gilliéron. — Le rapporteur conclut à l'impression de ce travail au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

6. *Epaississant. Action du sel marin sur l'amidon de froment à l'ébullition. Introduction de sel dans les couleurs pour supprimer la nécessité du maltage.* Pli cacheté Krostewitz, Bähr et Schick n° 1911, du 30 juin 1909. Rapport de M. A. Vernet.

Ce rapport sera communiqué à M. Krostewitz.

7. *Enlevage sur noir d'aniline au moyen de couleurs opaques à la viscose.* Pli cacheté n° 1094, du 8 mars 1899, par M. Maurice Puaux. — L'auteur imprime sur noir d'aniline non développé un blanc au kaolin, un vert au vert Guignet, un rouge au vermillon, un paille au chromate de baryum, un bleu et un violet à l'outremer épaissi à la viscose. On vaporise et on passe en silicate ou en chromate.

Des échantillons accompagnent le pli, dont l'examen est renvoyé à M. Francis Nœlting.

8. *Bleu d'indanthrène. — Procédé pour rendre le (—) plus solide au chlore.* Plis cachetés E. Bechtel nos 1912 et 1923, des 3 juin et 30 août 1909. — L'hypochlorite de *Ca* ou *Na* verdit et teint les teintures et impressions en bleu d'indanthrène. Pour rendre cette couleur plus résistante, la B. A. S. F. préconise un passage en soude caustique et vaporisage à 2 kilogrammes de pression, après impression et vaporisage au Mather-Platt. Ce procédé étant un peu compliqué, M. Bechtel a trouvé qu'un passage en sel d'étain, 5 grammes par litre, donnait au bleu d'indanthrène un fort surcroît de solidité au chlore. Le bleu terni par le chlore reprend sa couleur primitive à la suite d'un passage en sel d'étain.

L'examen de ces deux plis est renvoyé à M. A. Lipp.

9. *Emploi du vanadate de plomb insoluble*, G. Friedländer. Concours au prix n° 58 du programme. — L'auteur remplace le vanadate NH_3 soluble par une pâte de vanadate de plomb. L'action oxydante du vanadate ne se produit qu'au vaporisage, et des couleurs d'oxydation, telles que paramine, etc., se conservent longtemps.

Renvoyé à l'examen de MM. Binder et Battegay.

10. Le comité demande l'adjonction de M. E. Gilliéron comme membre.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

II. PRODUITS CHIMIQUES

B. *Organiques.*

II. **COMPOSÉS AMINO et OXY-AROMATIQUES (Action du bisulfite sur les —. Application de la réaction du bisulfite à quelques dérivés aua (1-3 du naphtalène)**, par MM. **H. T. BUCHERER** et **A. UHLMANN** (*J. f. prakt. Chem.*, t. **80**. p. 201 ; 1909 .

Acide aminonaphtol-1.5-sulfonique-2. — Cet acide a été obtenu à partir du sulfate de naphtylène diamine 1.5 pur : celui-ci, chauffé avec 6 parties d'acide sulfurique à 8 p. 100 d'anhydride SO^3 pendant 1 h. et demie à 100-110°, puis refroidi et additionné d'une partie d'acide sulfurique à 25 p. 100 d'anhydride SO^3 et chauffé de nouveau, fournit l'acide naphtylénediamine 1.5-sulfonique-2. Cet acide est précipité par addition d'eau. Chauffé à l'ébullition pendant 12 heures avec une solution de bisulfite de soude à 36° B., puis traité par la soude, il conduit, après mise en liberté par l'acide chlorhydrique, à l'acide aminonaphtol-1.5-sulfonique-2.

Acide aminonaphtol-1.5-sulfonique-8. — La réduction, par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique de l'acide nitro-acétylnaphtionique de Nietzki et Zübelen, fournit l'acide acétylamino-5-naphtylamine-1-sulfonique-8, qu'il suffit de saponifier et de traiter par le bisulfite de soude pour obtenir l'acide aminonaphtol-1.5-sulfonique-8. La constitution de cet acide est démontrée par ce fait qu'il fournit l'aminonaphtol-1.5 quand on le chauffe avec l'acide chlorhydrique à 20 p. 100. Copulé en liqueur alcaline avec le tétrazoïque de la benzidine, il fournit une matière colorante, qui teint le coton en bleu violet, et qui, diazotée et développée sur la fibre avec le β-naphtol, devient d'un rouge violet sale. Copulé avec quelques dérivés tétrazoïques en solution acide, il donne des colorants qui teignent le coton en bleu foncé, et qui, diazotés et développés avec le β-naphtol, fournissent des teintes brun clair.

L'acide acétylamino-5-naphtylamino-1-sulfonique-8, chauffé au bain-marie pendant 10 heures avec une solution de bisulfite de soude à 38° B., fournit aussi de l'acide aminonaphtol-1.5-sulfonique-4, qui est séparé de son isomère par précipitation fractionnée. Si l'on prolonge l'action du bisulfite, on obtient alors l'acide dioxynaphtalène-sulfonique correspondant. Ce dernier, chauffé en tube scellé avec l'ammoniaque, régénère l'acide aminonaphtolsulfonique précédent et finalement donne l'acide diaminé.

La sulfonation du dioxy-1.5-naphtalène paraît donner un mélange des acides dioxy-1.5-naphtalène sulfonique-2 et 8.

L'acide aminonaphtol-1.5-sulfonique-7, traité par le bisulfite, est transformé en acide dioxy-1.5-naphtalène-sulfonique-7. P. CARRÉ.

II. **ACIDE SULFORICINOLÉIQUE ET DÉRIVÉS**, par MM. **Ad. GRUN** et **H. WETERKAMP** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. 8, p. 279, 1909).

Il a déjà été montré (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. 7, p. 375, 1908) que l'hydrolyse de l'*acide sulforicinoléique* ne régénère pas l'acide ricinoléique, mais une substance $C^{36}H^{66}O^5$. Les recherches suivantes confirment la formation de ce composé et montrent que c'est le *ricinoléate de l'acide ricinoleique*

$$CH^3-(CH^2)^5-\underset{\substack{|\\ O-CO-(CH^2)^7-CH=}}{CH}-CH^2-CH-(CH^2)^7-CO^2H$$
$$CH-CH^2-CHOH-(CH^2)^5-CH^3$$

Pour obtenir ce composé, on chauffe la solution aqueuse d'acide sulforicinoléique $C^{17}H^{32}(OSO^3H)(CO^2H)$ au bain-marie pendant 15 heures ; on extrait à l'éther l'huile qui se sépare, on sèche la solution éthérée sur le sulfate de soude anhydre et on distille l'éther. Il reste le ricinoléate de l'acide ricinoléique sous la forme d'une huile épaisse, jaune, d'odeur agréable, très peu soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool que l'acide ricinoléique, facilement soluble dans l'éther et dans le chloroforme, et qui, saponifiée par la potasse, régénère quantitativement l'acide ricinoléique. Par ébullition avec les acides, cet éther acide se transforme en *lactide* correspondant

$$CH^3-(CH^2)^5-CH-CH^2-CH-CH-(CH^2)^7-CO-O$$
$$\underset{\substack{|\\ O-CO-(CH^2)^7-CH=CH^2-CH(CH^2)^5-CH^3}}{}$$

La transformation n'est pas totale et ce lactide est obtenu mélangé de l'éther acide précédent. Pour le séparer, on dissout le mélange dans l'éther et on ajoute de l'alcool, qui précipite complètement le lactide et incomplètement l'éther acide. Après plusieurs précipitations fractionnées, on neutralise la solution par un peu de potasse alcoolique à froid, et on précipite par l'alcool. On obtient ainsi, après dessiccation sur l'anhydride phosphorique, une substance neutre, claire, très visqueuse, qui est le lactide sensiblement pur.

L'acide ricinélaïdique se comporte comme son isomère géométrique l'acide ricinoléique; traité par la chlorhydrine sulfurique (2 gr. 24 pour 5 gr. 73 d'acide), il fournit l'*acide sulforicinélaïdique*

$$CH^3-(CH^2)^5-CH(OSO^3H)-CH^2-CH=CH-(CH^2)^7-CO^2H$$

huile jaune foncé, soluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels, sauf dans la ligroïne. Sa solution aqueuse à 8 p. 100, chauffée 8 heures au bain-marie, fournit le *ricinélaïdate de l'acide ricinélaïdique*

$$C^{17}H^{34} < \begin{matrix} CO^2H \\ O.COC^{17}H^{33}OH \end{matrix}$$

L'acide dioxy-9.12-stéarique, traité par la chlorhydrine sulfurique, a fourni l'*acide disulfo-dioxy-9.12-stéarique*

$$CH^3-(CH^2)^5-CH(OSO^3H)-CH^2-CH^2-CH(OSO^3H)-(CH^2)^7-CO^2H$$

liquide jaune clair, soluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels. Ses propriétés sont analogues à celles de l'acide sulforicinoléique. Chauffé en solution aqueuse, il se transforme tout d'abord en *dioxystéarate de l'acide dioxystéarique*

$$CH^{17}H^{34}(OH)^2-CO^2C^{17}H^{33}(OH)CO^2H$$

puis en *lactide* de l'acide dioxy-9.12-stéarique

$$C^{17}H^{33}(OH < \begin{matrix} O-CO \\ CO-O \end{matrix} > C^{17}H^{33}OH$$

La même transformation se produit quand on

chauffe l'acide dioxy-9.12-stéarique lui-même à 150° dans un courant de gaz carbonique. On obtient alors un mélange de lactide et d'éther acide, qui, après 22 heures de chauffe renferme 60 p. 100 de lactide.

L'acide trioxy-9.10.12-stéarique, obtenu par oxydation manganique de l'acide ricinoléique, réagit également sur la chlorhydrine sulfurique, pour donner l'*acide trisulfotrioxy-9.10.12-stéarique.*

$$CH^3 - (CH^2)^5 - CH(OSO^3H) - CH^2 - CH(OSO^3H) - CH(OSO^3H) - (CH^2)^7 - CO^2H$$

huile très visqueuse, brune, soluble dans l'eau. Par action de la chaleur sur sa solution aqueuse, il perd tout son acide sulfurique pour donner une substance qui paraît résulter de la condensation de 3 molécules d'acide trioxystéarique, avec perte de 2 molécules d'eau; cette substance répondrait donc à la formule suivante :

$$CH^{17}H^{32}(OH)^3 - CO^2 - C^{17}H^{32}(OH)^2 - CO^2 - C^{17}H^{32}(OH)^2 - CO^2H$$

Lorsqu'on chauffe l'acide trioxy-9.10.12-stéarique à 115-120°, on obtient, avec départ de 2 molécules d'eau pour 2 molécules d'acide, un *éther* $(C^{18}H^{34}O^4)^2$, liquide neutre très visqueux, jaune clair, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool.

P. Carré.

II. **AMINES (Diazotation des bases faibles, peu solubles)**, par M. **O. N. WITT** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 2953, 1909).

La diazotation des amines, dont les sels sont peu solubles, ou sont facilement dissociés par l'eau, ne peut s'effectuer facilement par la méthode ordinaire à l'azotite de sodium. Tel est le cas des nitranilines et des chloro-nitranilines, dont les sels sont hydrolysés par l'eau. La diazotation de ces bases en solution dans l'acide sulfurique à 60-65 p. 100 ne donne pas non plus de bons résultats, par suite de la réaction de l'acide azoteux sur l'acide sulfurique, laquelle fournit de l'acide nitrosylsulfurique, qui n'agit plus comme diazotant.

L'acide nitrique concentré (D = 1,48) est un excellent dissolvant de ces bases, qui à 0° n'exigent en général pas beaucoup plus de leur poids d'acide. L'acide azoteux nécessaire à la diazotation peut être introduit sous la forme de nitrate de nitrosyle ou de sulfate de nitrosyle, qui se trouve décomposé en acide sulfurique et en acide azoteux. Mais il est beaucoup plus simple de produire l'acide azoteux par réduction de l'acide azotique; on ne peut employer dans ce but les métaux pulvérulents, comme le fer, le cuivre, l'aluminium ou le zinc, ni l'acide arsénieux, qui n'est sensiblement pas attaqué à froid. L'agent de réduction qui donne les meilleurs résultats est l'acide sulfureux, que l'on introduit sous la forme de pyrosulfite de potassium (métabisulfite) :

$$S^2O^5K^2 + 2NO^3H = S^2O^7K^2 + 2NO^2H$$

Pratiquement on fait un mélange homogène et pulvérulent de la base employée avec la quantité nécessaire de pyrosulfite, et on projette ce mélange par portions dans une quantité d'acide azotique égale à 20 u 3 fois le poids de la base employée. Les solutions diazoïques obtenues sont très stables; pour les utiliser, on les dilue avec de la glace pulvérisée.

La dinitraniline peut ainsi être diazotée quantitativement, sans qu'il se forme de picramide ni d'acide picrique. La dichloro-2-5.p-nitraniline a été diazotée de la même façon, puis copulée avec le β-naphtol ; on obtient ainsi un azoïque insoluble, écarlate.

La dichloronitraniline est transformée lentement par l'acide nitrique concentré en dichloro-p.-nitrophénylnitramine, dont les sels métalliques sont facilement solubles, sauf le sel de thorium ; l'auteur propose d'utiliser l'insolubilité de ce dernier pour le dosage du thorium.

Cette réaction secondaire de l'acide nitrique ne nuit pas à la diazotation, qui, elle, se produit immédiatement et avant que l'amine ne soit attaquée par l'acide nitrique.

P. Carré.

II. **CELLULOSE (Fabrication de formiate de)**, par **NITRITFABRIK** (B. F. 405293). — 1° On introduit du coton dans l'acide sulfurique à environ 55° B. jusqu'à ce que l'on ait obtenu une pâte épaisse et visqueuse. Cette pâte est versée dans l'eau et lavée; la cellulose est séparée par décantation et on la sèche.

Le produit ainsi obtenu se dissout dans l'acide formique concentré, en formant un mélange de mono *di* et *tri*-formiate de cellulose.

2° Dans 410 parties d'acide formique dilué, on en dissout 50 de chlorure de zinc et de la solution on imprègne du coton ou de la cellulose, qui se dissout plus ou moins lentement selon la température. Par addition d'eau, on sépare la cellulose ou la base et on la sèche. Le produit ainsi obtenu se dissout dans l'acide formique concentré, en formant différents formiates de cellulose.

III. MATIÈRES COLORANTES

III. **MATIÈRES COLORANTES (Adsorption des)**, par MM. **H. FREUNDLICH** et **W. NEUMANN** (*Zeit. f. physikal Chem.*, t. **67**, p. 538, 1909).

Suivant les auteurs, la teinture *solide* n'est pas nécessairement le résultat de la formation d'un composé insoluble avec la fibre ou l'adsorbant.

Lorsqu'on décolore par le charbon de sang (à 9,5 p. 100 de cendres) une solution moyennement concentrée de fuchsine nouvelle, il reste dans la liqueur 1/3 environ de l'ion Cl primitivement présent; cette liqueur ne prend une réaction acide qu'après avoir été évaporée presque à sec. Une petite partie de cet ion Cl est combinée au calcium; les autres bases, auxquelles est combiné le reste du chlore, et qui doivent provenir du charbon, n'ont pu être identifiées; on ne trouve que des traces d'ammoniaque. Le charbon de sang, chauffé avec une lessive alcaline, dégage de l'ammoniaque; il en est de même de la solution de fuchsine décolorée par le charbon, ce qui fait penser aux auteurs que la majeure partie de Cl est combinée à une base organique, que les lessives alcalines décomposent, avec dégagement d'ammoniaque. Des résultats analogues ont été obtenus avec le noir de fumée purifié, provenant de la combustion du benzène.

Une solution acide d'acide arsénieux, additionnée de fuchsine nouvelle et traitée par un courant d'hydrogène sulfuré, est décolorée, en même temps que l'on précipite un sulfure d'arsenic rouge foncé. L'examen de la solution, rendu plus difficile ici, par la présence de l'hydrogène sulfuré et de l'acide arsénieux, permet cependant de montrer que l'on y retrouve sensiblement tout l'ion Cl à l'état d'acide chlorhydrique. Ces résultats sont confirmés par la mesure de la conductibilité électrique. L'ion H, combiné à l'ion Cl, a sans doute été fourni par l'hydrogène sulfuré, et il est probable que

l'acide arsénieux, adsorbé par le sulfure d'arsenic, a formé un sel avec la matière colorante basique.

Les auteurs pensent que les matières colorantes basiques sont toujours fixées sur la fibre sous la forme de sels, probablement d'acides organiques faibles, sels qui sont formés par double décomposition entre la matière colorante et une impureté de l'adsorbant.

P. Carré.

III. **PHTALÉINES (Sur les oximes des)**, par MM. **R. MEYER** et **S. M. KISSIN** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 2825, 1909).

Les auteurs discutent les diverses constitutions attribuées aux oximes des phtaléines du phénol et de l'hydroquinone.

Oxime de la phénolphtaléine. — La couleur jaune de cette oxime, la formation d'un *triacétate* $C^{20}H^{15}O^4N$ $(C^2H^3O^3)^3$ cristallisé, dans l'acide acétique, en aiguilles fusibles à 129°-130°, et la formation d'un *tribenzoate* cristallisé dans l'alcool méthylique en cristaux fusibles à 175° sont en accord avec la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - C\,(C^6H^4OH)^2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ HO - N = C \text{———} O \end{array}$$

Cette constitution est en désaccord avec la formation d'un composé $C^{20}H^{15}O^3N$, obtenu par Friedländer (*Berl. Ber.*, t. **26**, p. 172) par réduction de l'oxime, reproduit par H. Meyer (*Mon. f. Chem.*, t. **20**, p. 337, 1899) en condensant l'oxyphénylphtalide avec le *p*-aminophénol; reproduction qui conduit à donner à ce composé la constitution

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - CH - C^6H^4OH \\ | \qquad\quad | \\ CO \text{———} N - C^6H^4OH \end{array}$$

Les auteurs confirment la composition $C^{20}H^{15}O^3N$ de cette substance, mais ils se demandent s'il ne se produit pas de transposition moléculaire pendant la réduction de la phtaléine oxime. On peut supposer que, pendant la réduction, l'oxime se scinde d'abord en *p*-aminophénol et en acide oxybenzoylbenzoïque; ce dernier serait ensuite réduit en oxyphénylptalide, qui, par condensation avec le *p*-aminophénol, donnerait le composé $C^{20}H^{15}O^3N$. Ce dernier n'a pu être obtenu, par condensation du *p*-aminophénol, avec l'oxyphényltalide ou avec l'acide oxybenzoylbenzoïque dans les conditions de la réduction. La constitution du produit de réduction de la phtaléine-oxime reste donc douteuse.

Oximes de la phtaléine de l'hydroquinone. — On connaît trois isomères de l'oxime de la phtaléine de l'hydroquinone. L'*isomère* α possède bien la constitution

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - C \begin{cases} C^6H^3(OH) \\ C^6H^3(OH) \end{cases} > O \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad CO \text{———} N - OH \end{array}$$

car il donne un *éther triméthylique* $C^{20}H^{19}O^2N(OCH^3)^3$, cristallisé dans l'alcool aqueux en aiguilles fusibles à 123-124°, un *triacétate* $C^{20}H^{19}O^5N(C^2H^3O)^3$ fusible à 210° après cristallisation dans l'alcool, et un *tribenzoate* cristallisé dans l'acétone en aiguilles fusibles à 226-227°. De plus, il n'est pas attaqué par la soude et la poudre de zinc, ainsi que les phtaléines-anilides dont la constitution est analogue.

Les *oximes* β *et* γ sont probablement stéréo-isomères : la forme λ, qui est la plus stable, possède la configuration anti

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - C \begin{cases} C^6H^3(OH) \\ C^6H^3(OH) \end{cases} > O \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad C \text{———} O \\ \quad \| \\ HO - N \end{array}$$

L'*oxime* γ donne un *tribenzoate* $C^{20}H^{19}O^5N(C^7H^5O)^3$, fusible à 275-280°, après cristallisation dans l'acide acétique. L'oxime β, réduite par la soude et la poudre de zinc, puis réoxydée, donne l'oxime γ.

Bien que, d'une manière générale, les lactones ne donnent pas d'oximes avec l'hydroxylamine, cela n'est pas contradictoire avec les constitutions précédentes, car l'*oxyphénylphtalide* donne une *oxime*

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - CH - C^6H^4OH \\ | \qquad\quad | \\ CO \text{———} N - OH \end{array}$$

cristallisant avec une molécule d'alcool méthylique en lamelles fusibles à 215°-216°, et dont le *dibenzoate* $C^{14}H^9O^3N(C^7H^5O)^2$ fond à 233-234°. L'*oxydiphénylphtalide* donne également une *oxime* $C^{20}H^{15}O^3N$, formant, après cristallisation dans l'éther, des cristaux incolores fusibles à 204-205°; et, après cristallisation dans l'alcool, des cristaux jaunes fusibles à 205°; sous l'influence de la chaleur, les cristaux incolores se colorent progressivement en jaune, pour redevenir brusquement incolores à 120°.

Afin d'examiner l'action de l'hydroxylamine sur d'autres lactones solubles dans les alcalis, les auteurs ont étudié aussi l'acide *méthylglutolactonique*

$$\begin{array}{l} CO - CH^2 - CH^2 - C\,(CH^3)\,(CO^2H) \\ |\text{———————————}O \end{array}$$

Cet acide ne réagit pas sur l'hydroxylamine ni sur la phénylhydrazine, mais il réagit sur les amines comme l'aniline et la *p*-toluidine pour donner des dianilides.

P. Carré.

IV. FIBRES TEXTILES

B. — *Artificielles.*

IV. **CELLULOSE (Solution visqueuse de)**, par la **RHEINISCHE-KUNSTSEIDE FABRIK A. G.** (B. F. 405571). — Si on verse sur certains sels de cuivre, à l'état solide et le plus sec possible, des solutions d'alcali caustique, et cela en quantités déterminées correspondant à la matière à transformer, et si l'on ajoute à ce mélange de l'ammoniaque, la cellulose ou le succédané de la cellulose provenant des balles de la semence de coton, que l'on introduit à l'état sec dans ce mélange, se trouve instantanément transformée en une solution visqueuse.

Lors de la préparation de la solution cellulosique, on observe que les variations suivantes de température reviennent régulièrement : lorsque l'on réunit le sel de cuivre et la liqueur alcaline, ce mélange montre toujours une température de 20-30° C., peu importe la température à laquelle se fait le mélange. Quand l'on ajoute l'ammoniaque à ce mélange, la température s'abaisse d'environ 5-10° C. L'addition de cellulose à ce dernier mélange produit un nouvel abaissement de température, si bien qu'après transformation de la cellulose en une solution visqueuse, la température moyenne est de 10-14° C., sans qu'il y ait lieu de refroidir les mélanges.

Dans la pratique, on a trouvé que la solution cellu-

losique ainsi obtenue est extrêmement apte, moyennant une préparation convenable, à fabriquer des produits pourvus d'un beau brillant et d'une très grande résistance.

Comme liquide coagulant, on peut employer tous les liquides qui permettent de précipiter, de la solution cellulosique, des produits amorphes (sans structure) : aussi bien les liqueurs acides que celles alcalines et alcalino-alcooliques, soit seules, soit mélangées à des sels.

Suivant la provenance de la matière brute qui sert à fabriquer la cellulose, on observera de préférence, pour la préparation de la solution cellulosique, les proportions suivantes de mélange:

Cellulose	1 partie.
Sulfate de cuivre	1-3 —
Soude caustique en solution aqueuse de 21° B.	2-4 —
Ammoniaque à 25° B.	5-15 —

On doit encore mentionner que l'on peut ajouter, à ce dissolvant de la cellulose, des produits chimiques agissant diversement : en outre de l'alcool, de l'acide acétique, du sucre, on peut employer des corps dont la présence empêche la précipitation de l'hydrate d'oxyde de cuivre par les alcalis, par exemple l'acide tartrique, l'acide citrique ; on peut encore employer dans ce but des solutions d'acide oxalique.

Dans la réunion des corps employés à dissoudre la cellulose, la première condition, pour obtenir un bon dissolvant, est d'empêcher la formation d'oxyde de cuivre ammoniacal.

Il est essentiel pour le procédé que le sel de cuivre soit employé à l'état solide, sans quoi on ne réussirait pas à obtenir de cette façon des solutions susceptibles de bien se filer.

Il est important de refroidir fortement, par exemple à environ 0° C., le dissolvant préparé avec le sulfate de cuivre, l'ammoniaque et l'alcali fixe, et cela avant l'introduction de la cellulose ou similaires. Cependant la dissolution de la cellulose elle-même dans le réactif n'a pas besoin de se faire à basse température, comme dans d'autres procédés ; elle peut, au contraire, se faire tout aussi bien à la température ordinaire. Lors du refroidissement du dissolvant, il se sépare de la solution cuprique des cristaux, et cela aussi bien si on a préparé une solution concentrée que si on a préparé une solution de moindre concentration. Le réactif, débarrassé de ces cristaux, est tout aussi propre à dissoudre la cellulose, etc., et à fabriquer une bonne solution filable, que le réactif non filtré. Cependant l'élimination préalable des cristaux présente l'avantage essentiel d'éviter la séparation très incommode des cristaux dans la solution à filer.

En outre, ce mode opératoire offre un caractère économique important : en effet, si l'on n'élimine pas au préalable les cristaux, ils entraînent au fond, en se formant et précipitant dans la solution à filer, une partie de la cellulose dissoute, laquelle ne peut que très difficilement être séparée des cristaux et être utilisée, si bien qu'il y a une perte. Cette nouvelle méthode empêche en outre la séparation des cristaux pendant le filage de la solution, ce qui a une influence nuisible sur la formation du fil.

La composition du mélange dissolvant se trouve, quand on emploie le succédané de cellulose provenant des balles de la semence de coton, imposée par la teneur de la matière brute en produits étrangers dont la cellulose est incrustée.

VII. TEINTURE

A. — *Procédés et formules.*

VII. **SOIE (Traitement de la) pour la teinture**, par MM. **STINE** (B. F. 404862). — L'auteur remplace le savon, habituellement employé pour le décreusage de la soie, par de l'huile tournante alcaline. Il prend, pour un litre d'eau, 0cm c. 75 d'huile, 0cmc. 75 d'ammoniaque et 0 gr. 75 à 1 gr. 5 de carbonate de soude; il chauffe ce bain à 99° C. et y introduit la soie, qui y est laissée 20 minutes. L'huile tournante faciliterait la pénétration de la fibre, et elle serait dissolvante et émulsionnante.

L'alcali faible agirait comme agent d'hydraulyse sur la séricine et augmenterait le pouvoir dissolvant de la solution, laquelle aurait une action très douce sur la fibroïne, qu'elle laisse enduite d'une couche très mince azotée et hydrofuge, — qui se dissoudrait par une ébullition prolongée ou une plus grande alcalinité. Cette couche protégerait la fibroïne pendant le décreusage et la teinture et serait enlevée en grande partie au cours des traitements ultérieurs. Cette fibroïne, recouverte d'une mince couche de séricine, serait la caractéristique de l'invention.

Plus loin, l'auteur donne le détail pour décreuser et teindre de la bourre de Canton. Le bain est préparé avec 1.000 parties d'eau, 1 partie d'huile tournante, 0 p. 10 d'ammoniaque et 22 parties de carbonate de soude, on le chauffe à 99° C. et on y met la soie, en la remuant ; il faut 70 minutes pour la dégommer (plus haut, l'auteur a indiqué un contact de 20 minutes seulement). On tord, enlève du bain et immerge dans un bain renfermant 750 parties d'eau et 250 parties d'un bain précédent épuisé et légèrement acidifié par l'acide sulfurique et 0 gr. 1 du colorant, on chauffe à 80° C. ; la teinture demande 35 minutes.

VII. **OXYDE DE FER (Emploi de solutions ou pseudo-solutions d') pour la teinture**, par M. **L. CARTWRIGHT** (B. F. 405068). — L'auteur emploie, pour dissoudre l'oxyde de fer, des solutions diluées d'un savon ou d'un corps gras. Par exemple, on fait dissoudre 453 grammes de soude dans 4 litres d'eau, et ajoute 453 grammes de résine, graisse ou huile, préalablement chauffée, on agite le tout et laisse reposer 7 jours. On fait alors bouillir, en ajoutant de l'eau pour obtenir une solution claire dans 89 litres et demi d'eau.

C'est cette solution qui sert à dissoudre les oxydes de fer : en la diluant plus ou moins, on arrive à avoir des solutions de couleurs différentes, selon la portion d'oxyde dissous.

VII. **LAINE (Teinture en un seul bain avec des colorants chromatables).** — Les auteurs ont trouvé que la teinture des colorants au chrome, avec addition directe du bichromate au bain de teinture, se fait beaucoup mieux, lorsqu'on ajoute au bain, outre les bichromates, des sels de métaux alcalino-terreux, qui, dans le bain de teinture très chaud, se dissocient en acides et en bases, la base concourant ensuite à la formation de la laque, tandis que l'acide mis en liberté provoque la fixation du colorant sur la fibre. Ce phénomène se manifeste le mieux lorsqu'on ajoute au bain, à côté du bichromate de sodium, une quantité double de sulfate de magnésium. On obtient ainsi des teintes considérablement plus intenses et un meilleur unisson que lorsqu'on ajoute au bain de l'acide libre. Les sels de calcium, de ba-

ryum et de strontium ont une action favorable analogue à celle du sulfate de magnésium.

Exemple. — On garnit le bain de teinture comme suit :

2 p. 100 de brun chromate anthracène EB.	du poids de la marchandise.
1 p. 100 de bichromate de sodium.	
2,5 p. 100 de sulfate de magnésium.	

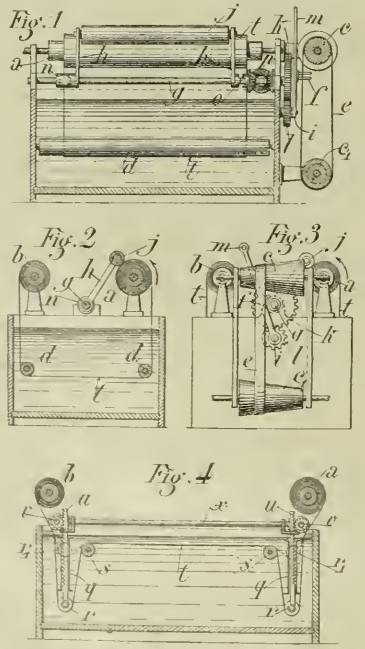
On entre vers 70-80° C., on chauffe en un quart d'heure au bouillon, qu'on maintient pendant une heure à une heure et demie, on rince et on sèche. (L. Cassella, B. F. 404217).

Ce procédé rappelle les mordants doubles qui ont été préconisés par Horace Koechlin pour l'impression et la teinture du coton. H. Koechlin prétendait qu'il était impossible sans deux mordants, d'obtenir, en teinture, le maximum de beauté et de solidité. (N. D. L. R.

VII. **BOIS (Teinture du)**, par M. **C. J. FALLER** (B. F. 405234). — C'est un procédé de teinture à sec du bois et de la pierre. Dans 500 litres d'une benzine moyenne de pétrole, d'un point d'ébullition de 90° à 105°, et d'un poids spécifique de 0,7 environ, on fait dissoudre 10 kilogrammes de teinture d'aniline brune. La matière à teindre, bois ou pierre, est recouverte de la dissolution dans un récipient convenable, où on la laisse séjourner pendant environ vingt-quatre heures. Quand l'imprégnation est complète, on retire les pièces colorées du récipient et on les laisse égoutter.

B. — *Machines et appareils.*

VII. **TISSUS (Machine à teindre les)**. — Les auteurs ont cherché à obtenir, dans la teinture des tissus au



Appareil pour teindre les tissus.
Fig. 1, coupe de la barque de teinture ; fig. 2, coupe transversale ; fig. 3, mécanisme du mouvement ; fig. 4, autre barque avec rouleaux mobiles.

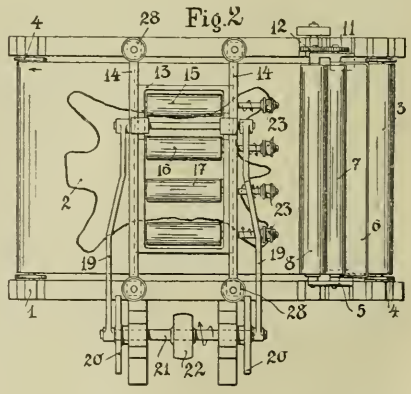
large, une nuance uniforme sur toute la longueur de la pièce, malgré l'appauvrissement progressif du bain, en prolongeant le séjour du tissu dans le bain, au fur et à mesure de cet appauvrissement. Généralement le contraire se produit, le cylindre enrouleur tourne à une vitesse constante, et comme il grossit à mesure de l'enroulement de la pièce, celle-ci avance plus vite et reste donc, à la fin, moins longtemps dans le bain. Pour remédier à cet inconvénient, les auteurs commandent le cylindre enrouleur par l'intermédiaire de cones lisses, reliés par une courroie qui se déplace par l'action d'une fourchette actionnée par le grossissement du cylindre enrouleur. La vitesse de ce dernier diminuera donc à mesure qu'il grossira, et le tissu restera dans le bain un temps progressivement plus long.

Une autre disposition, pour arriver au même résultat, est représentée par la figure 4. Le tissu, dans le bain, passe sur des rouleaux de réserve 2, 2, 5, 5, dont deux *r* et *r* peuvent se mouvoir verticalement par deux crémaillères. Un arbre *x*, en relation avec le cylindre enrouleur, actionne les crémaillères, qui, au fur et à mesure de l'enroulement, feront descendre les rouleaux *r* et *r*, ce qui augmentera la longueur du tissu dans le bain. (Vuliod-Ancel et Cie, B. F. 405069.)

Le système proposé par MM. Vuliod, Ancel et Cie est surtout intéressant dans les cas où la pièce ne passe qu'une fois dans le bain ; quand elle doit y passer plusieurs fois, l'intérêt est beaucoup moindre, pour la raison que l'extrémité finale de la pièce, qui a passé plus vite à la fin du passage, y passe plus lentement au commencement du second passage : l'équilibre est d'autant mieux rétabli qu'il y a plusieurs passages : 4 6, ou 8, toujours un nombre pair, pour les raisons indiquées ci-dessus.

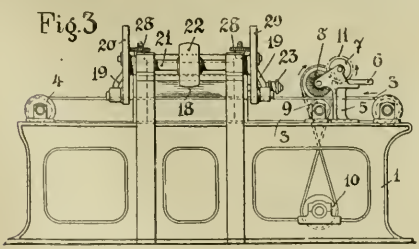
(N. D. L. R.)

VII. **CUIRS ET PEAUX (Machines pour les apprêter et les teindre)**. — La peau 2 arrive sur la toile sans fin 3, qui est animée d'un mouvement continu, elle passe sous une brosse d'application 8, qui distribue la couleur ; puis elle arrive sous le chariot 13, qui a un mouvement transversal de va-et-vient. Les bros-



ses, supportées par ce chariot, tournent elles-mêmes, les unes 15 et 16 dans un sens, les autres 17 et 18 dans un sens opposé, ces mouvements sont indépendants de ceux du chariot et de la p. au. Le va-et-vient du chariot,

la rotation des brosses répartissent d'une façon uniforme sur la peau la matière, qui a été déposée par la



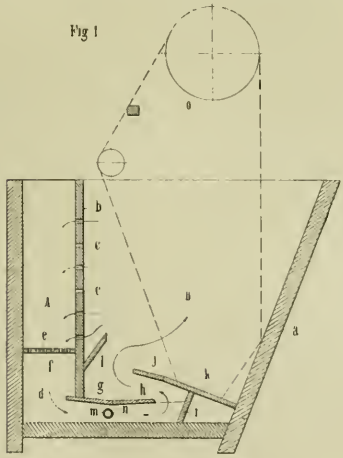
brosse 8. (Farbleder n. S. Max & Söhne, B. F. 404979.)

VII. **PEAUX (Teinture des pour pelleteries**, par **M. C. H. DUBOCQUET.** (B. F. 405300.) — Les peaux sont placées dans un tambour tournant dans une cuve, préalablement remplie d'eau et où l'on met les ingrédients nécessaires au mordançage et à la teinture.

On ne voit pas très bien la nouveauté du procédé.

VII. **TEINTURE (Chauffage rationnel des bains de)**, par M. **L. DERREUMAUX-BULTEAU** (B. F. 405290). — L'appareil se compose essentiellement d'une cuve *a*, généralement en bois, à section trapézoïdale, la petite base formant fond.

Une cloison verticale *b*, percée de trous *c*, divise la cuve en deux compartiments inégaux, A et B, et repose sur les cloisons transversales *d*, disposées au fond de la cuve. Sur les cloisons *d* sont également fixés : dans la cuve A, un écran horizontal *e*, percé de trous *f*; dans la cuve B, un faux fond, formé de deux plans inclinés l'un vers l'autre, *g* et *h*. Les cloisons *d* sont reliées à leur extrémité par une cloison transversale *i*, sur laquelle repose un second faux fond régnant sur



Coupe d'une cuve de teinture à chauffage rationnel.

toute la longueur de la cuve et formé de deux plans inclinés, *j* et *k*. Une chicane *l* est fixée le long de la cloison *b* et forme avec elle un angle aigu.

Un barboteur, constitué par un tube *m* placé horizontalement au fond de la cuve et percé de trous horizontaux *h*, distribue dans la cuve *a* la vapeur amenée par tous moyens convenables. Le tube *m* peut être en toute matière convenable, mais de préférence en grès, afin d'éviter la déformation des trous *n* par les acides.

L'incorporation des matières colorantes au bain se fait dans le compartiment A. Le tissu est plongé dans le compartiment B ; il est entraîné sous forme de ruban sans fin par le moulin *o*, de sorte qu'il passe alternativement dans l'atmosphère et dans le bain ; il repose dans la cuve sur le faux fond *jk*.

Le dégagement de vapeur par les trous *h* du barboteur *m* a pour effet de chauffer le bain de teinture et de créer dans la cuve un mouvement de circulation dans le sens des flèches représentées sur les dessins annexés. Les faux fonds *gh* et *jk* et les cloisons *i* et *l* forment chicanes et favorisent par cela même la circulation de la vapeur dans toutes les parties de la cuve, assurant une température égale à la totalité du bain.

Les cloisons verticales *d* ont pour effet d'assurer également la circulation dans la masse du bain et d'obvier à la localisation de cette circulation. La cloison perforée *e* garantit, par la division extrême du bain, le tissu contre les défauts d'unisson de la nuance pouvant résulter de l'incorporation de nouvelles matières colorantes dans la cuve A pendant le traitement.

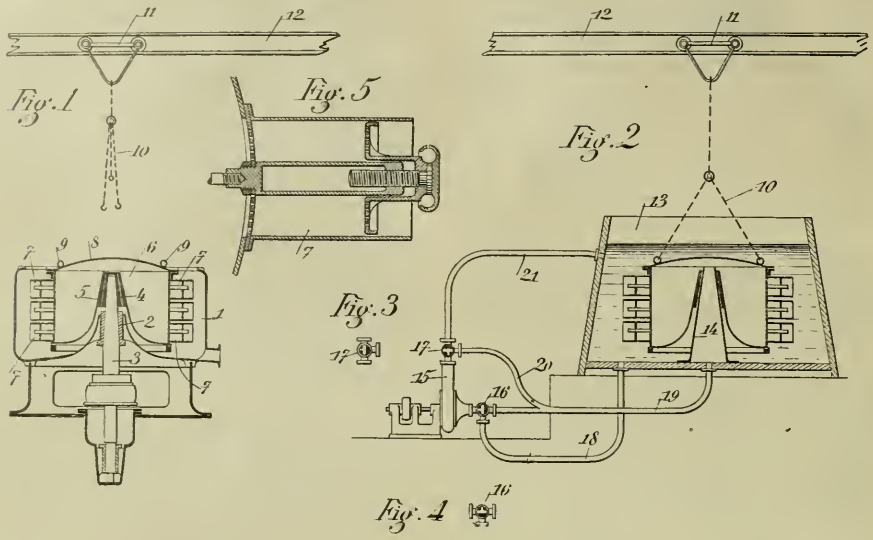
VII. **TEINTURE PAR CIRCULATION DES BAINS**, par la Société **CH. LUMPP** (B. F. 405432). — Les matières à teindre sont mises dans une série de boîtes à fonds perforés, ou alvéoles de même grandeur, fixées à un panier d'essoreuse, et dans chacune desquelles on met une quantité égale, en donnant, au moyen d'une vis, une pression convenable, le bain circulant en outre dans l'un ou l'autre sens et l'ensemble étant disposé de façon qu'il puisse se transporter sur une ou plusieurs cuves et à l'essorage sans que l'on ait à sortir les matières de leurs alvéoles.

L'essoreuse (fig. 1) prend son mouvement en dessous, ce qui permet de retirer le panier par le haut. La cuve 1 peut être disposée de toute manière connue, elle porte en son centre le palier supérieur 2, de l'arbre 3 ; ce dernier porte, au-dessus de ce palier, un manchon conique 4, sur lequel s'ajuste la douille de même forme 5, disposée au centre du panier 6. Le panier est garni, sur son pourtour, d'alvéoles 7, destinées à contenir les matières à traiter ; les fonds intérieurs et extérieurs de ces alvéoles sont percés de trous pour le passage du liquide, les fonds extérieurs peuvent pénétrer plus ou moins dans leurs boîtes au moyen de vis, comme on le voit figure 5. Le panier est fermé par un couvercle 8, de manière à ce que le liquide ne puisse y entrer ou en sortir qu'en traversant les alvéoles 7 et les matières qui y sont contenues. Le couvercle 8 est muni de deux boucles 9, 9, où s'accrochent les chaînes de levage 10, portées par un petit chariot 11, roulant sur une poutrelle horizontale 12.

Le panier, une fois garni des matières à traiter, est transporté dans la bâche 13, où il est posé sur un tube conique 14, fixé au centre de la bâche. Ce tube, ouvert à sa partie supérieure, communique ainsi avec l'intérieur du panier. La circulation du bain contenu dans la bâche 13 est obtenue de la manière suivante, au moyen de la pompe 15 ; cette pompe, munie à l'aspiration et au refoulement de robinets à trois voies 16, 17, peut aspirer, soit au fond de la bâche par le tuyau 18, soit à l'intérieur du panier par le tuyau 19, débouchant à la base du tuyau 14 ; elle peut, en même temps, refouler, soit dans le panier, par le tuyau 20, branché sur celui 19, soit dans la bâche par le tuyau 21.

Les robinets 16 et 17 étant tournés, comme l'indique le dessin (fig. 2), la pompe aspire dans la bâche et refoule dans le panier, le liquide traverse donc les alvéoles 7 de dedans en dehors. Si l'on fait faire un quart de tour à droite à chacun des robinets, de manière à les amener dans les positions figure 3 et figure 4, la pompe aspirera dans le panier et refoulera dans la bâche, et le liquide traversera les alvéoles de dehors en dedans.

Les matières traitées seront traversées par le bain



alternativement dans un sens et dans l'autre, autant de fois qu'il sera nécessaire, après quoi elles seront transportées avec le panier dans l'essoreuse figure 1, pour y être séchées.

VII. **Machine pour teindre et mordancer les textiles en mèches ou en filés**, par MM. **J. KERSHAW** et **J. T. COLE** (B. F. 403638). — La matière à traiter est placée régulièrement dans la cuve sur le double fond 2, et elle est empilée plus ou moins haut jusqu'à un couvercle en grillage ou treillis 90, formé avantageusement de deux ou plusieurs éléments 92 et muni de pièces ou extrémités relevées 93, fixées aux rebords 94 sur les côtés de la cuve, au moyen de vis à oreilles ou d'écrous 95.

Lors du fonctionnement, la matière traitée dans la cuve de la machine est essorée ou comprimée à plusieurs reprises, entre le double fond 2 et le grillage ou treillis 90, de manière à expulser la liqueur tinctoriale en excès, l'action du mécanisme permettant au double fond de descendre sur le fond de la cuve, en faisant ainsi cesser la pression exercée sur la matière, laquelle naturellement se dilate, de la même façon qu'une éponge, jusqu'à ce qu'elle ait de nouveau absorbé la liqueur tinctoriale jusqu'au maximum de sa capacité ; la matière est alors de nouveau comprimée par le double fond, qui monte automatiquement.

Il est évident que, la liqueur étant alternativement absorbée par la marchandise et exprimée à plusieurs reprises, celle-ci en devient completement imprégnée, de sorte que toutes les fibres qui la composent se trouvent teintes ou traitées uniformément.

Le fond, qui descend rapidement, tend à maintenir la liqueur en agitation.

VIII. IMPRESSION

A. — *Procédés et formules.*

VIII. **RÉSERVES colorées sur colorants cuvés.** — Il s'agit de produire des réserves à plusieurs nuances sur indigo ou autres colorants cuvés. Le tissu est préparé au glucose de la manière usuelle employée pour l'impression à l'indigo, ou bien il est employé sans traitement préalable. Puis on applique, par impression, une réserve renfermant du soufre (de la manière habituellement employée pour obtenir des réserves blanches sous indigo imprimé), mais on ajoute un colorant soufré, ou bien un colorant cuvé approprié, ou bien un mélange des deux. Puis on surimprime, on foularde, ou bien on traite d'une autre manière quelconque avec une couleur appropriée pour l'impression à l'indigo, par exemple la couleur d'impression usuelle, renfermant de l'indigo et de l'alcali (au cas où le tissu a été préparé au glucose), ou bien la couleur d'impression connue renfermant de l'indigo, de la potasse caustique et un hydrosulfite approprié (lorsque le tissu n'a pas été préparé de la manière susmentionnée), ou bien d'autres couleurs d'impression similaires, préparées avec des colorants cuvés ou avec leurs mélanges. Pour chaque cas, le résultat final, après le développement, sera que, aux endroits où est imprimée la réserve soufrée, le fixage du bleu d'indigo ou des autres couleurs d'impression ne se fera pas, ou aura été empêché, tandis qu'aux endroits où la couleur d'impression s'applique sur la réserve soufrée, le colorant renfermé dans cette dernière se fixe sur la fibre.

Cet effet nouveau et précieux doit être attribué à la réunion de deux causes, savoir : à l'action réservante

du soufre sur l indigo ou autres couleurs d'impression, et au fixage des colorants soufrés sous l'influence de l'effet simultané de l'alcali et du soufre, cela sous des conditions appropriées, attendu que le fixage se produit vraisemblablement par la formation intermédiaire de sulfures alcalins.

Lorsque le colorant soufré, ou autre, comme indiqué ci dessus, doit être fixé sur toute la surface de l'impression-réserve, même là où la couleur d'impression émerge par-dessus la réserve, on ajoute, au mélange de réserve soufré et de colorant, un alcali approprié, tel que du carbonate de potasse ou de soude. Ensuite, on suspend ou bien on vaporise, on lave ou on traite le tissu de la manière usuelle.

Les matières colorantes susceptibles d'être employées pour la mise à exécution du procédé peuvent se diviser en deux catégories, savoir : les couleurs de réserve et les couleurs de couverture.

Les couleurs de réserves ont la propriété caractéristique de se laisser fixer par l'action conjointe du soufre et d'un alcali.

La propriété caractéristique des couleurs de couverture consiste en ce qu'elles se laissent rendre assez résistantes par le soufre, et permettent ainsi d'obtenir, par le présent procédé, de beaux effets de réserves à plusieurs nuances.

Il n'est pas nécessaire qu'il y ait ici une résistance complète.

Tous les colorants dit « cuvés », surtout les couleurs d'indanthrène, d'algol et de ciba, en outre les couleurs de thionaphtène, conviennent comme couleurs de couverture et peuvent être employés à la place de l'indigo, lors de la surimpression d'après le présent procédé. (F. Bayer, B. F. 405151.)

VIII. **IMPRESSION. — Imitation en relief au moyen de fibres pulvérisées**, par M. **F. KROKERT** (B. F. 404172). — L'auteur rappelle les divers procédés employés, en impression, pour imiter les images tissées, etc... Par exemple, il est connu de recouvrir le fond, par endroits, d'une matière collante et de saupoudrer ces endroits d'une matière pulvérisée. Jusqu'à présent, on produisait les différents tons des couleurs de l'original, à chaque fois, par une matière pulvérisée d'une teinte correspondante, et il était nécessaire d'enduire le fond de matière collante et de le saupoudrer autant de fois qu'il y avait de tons différents. Malgré cette complication, ce procédé ne permet pas de reproduire, par exemple, des étoffes tissées d'une manière ressemblante, car la couche de poudre se trouve répartie d'une manière uniforme sur la totalité des surfaces, et l'imitation du tissu reste toujours imparfaite, même lorsqu'on se sert, pour l'obtenir, d'une grille placée entre les patrons et le fond, par exemple.

Suivant un autre procédé, l'étoffe, qui sert de fond, est recouverte d'abord d'une couche de poudre, sur laquelle le dessin en couleur est produit ensuite simplement par l'impression. Ce procédé également ne permet que de produire le dessin des couleurs du tissu, mais non pas le relief qui correspond à la texture ; des ouvrages au fuseau, des tapis de Perse, des Gobelins et autres ouvrages similaires, montrent par exemple, à côté des effets de couleurs, aussi des effets de relief dus à la disposition des fils, lesquels doivent ressortir nettement pour que l'imitation soit complète : il a bien été proposé, à cet effet, des moyens, qui n'ont pas atteint le but désiré, par exemple l'idée de donner des reliefs frappés aux étoffes de fond, qui ont reçu par la couche pelucheuse les dessins en couleurs. Mais ces couches pelucheuses ne peuvent jamais être d'une longue durée, parce que les parcelles de poudre, qui ont été comprimées (couchées par la pression), se redressent quand même à la longue, la frappe produit, en outre, un certain brillant sur la surface autrement rugueuse, et il est du reste impossible de produire, par la frappe, un dessin de tissage aussi moelleux et parfait que par le procédé objet de l'invention.

Suivant un autre procédé, il a encore été proposé de produire des effets de tissu à relief comme suit : l'étoffe de fond, qui a déjà été garnie d'une couche pelucheuse, est imbibée, à des endroits déterminés, d'une matière agglutinante et y est ensuite saupoudrée de matières pulvérisées de la même couleur ou d'une couleur différente. Le principal défaut de ce procédé consiste dans l'impossibilité d'obtenir, par l'application de la poudre d'étoffe, sur la couche collante des contours nettement tracés et surtout d'obtenir des imitations de tissus assez serrés et réguliers.

Or, de telles impressions en couleur, au moyen de fibres pulvérisées, destinées à imiter des tissus et des tableaux, doivent, non seulement reproduire l'original aussi fidèlement que possible, mais elles doivent dans certains cas, puisque ces impressions en couleurs conviennent non seulement pour l'impression sur papier, mais aussi pour l'impression sur de la tôle et pour des objets de réclame, être solides et résistantes aux intempéries. Suivant la présente invention, la reproduction d'objets de tissage sur le papier, sur étoffe, ou pour des impressions à l'épreuve des intempéries, s'obtient, avec une imitation parfaite, de la manière suivante :

D'après le tissu à imiter, on fait de la manière connue, à la main et par la lithographie, ou à l'aide de la photographie, une matrice ou un cliché portant le dessin du tissu. A l'aide de ce cliché, on imprime le dessin avec une encre à base de vernis ou avec une matière collante sur un fond ou encore sur une couche d'une poudre pelucheuse, qui est fixée par une couche de vernis. L'impression, non encore sèche, du dessin du tissu est saupoudrée ensuite d'une matière à l'état de poudre, par exemple de poudre de laine ou de sciure fine. Après séchage de l'étoffe, les parties en excès et non adhérentes sont enlevées à la brosse ou par battage, et le relief de l'ensemble de l'image ou l'effet du dessin de certains endroits, peuvent être accentués à volonté par cette opération, qui peut être répétée. La surface inégale ainsi obtenue est alors recouverte d'une couche de vernis. Cette couche de laque ou de vernis, appliquée sur le dessin imitant le tissu, sert par conséquent à mieux fixer le dessin velouté pour l'impression ultérieure du dessin coloré. L'impression sur le fond ou le dessin du tissu ainsi apprêté, à l'aide des fibres pulvérisées, se fait alors de la manière habituelle c'est-à-dire que les différentes couleurs d'un tableau ou d'un tissu sont imprimées à l'aide d'un nombre correspondant de clichés. Suivant ce procédé, la texture du modèle tissé en relief est fidèlement reproduite dans le dessin en relief du tissu par les couches de poudre, tandis que le dessin des couleurs est appliqué dans tous les cas simplement par l'impression, qu'il s'agisse de reproductions en relief de tissus sur du papier ou d'impressions imperméables. Le dessin en relief de la texture peut être produit de la manière décrite ci-dessus aussi sur tout ou partie d'un fond en étoffe, qui a déjà été recouvert préalablement, dans toute son étendue, d'un fond pelucheux. Le dessin en relief de la texture ou le couchage des fibres pulvérisées peuvent aussi être recouverts, à nouveau, d'une couche de vernis, après avoir reçu l'impression, dans le

but de rendre l'impression elle-même résistante et imperméable.

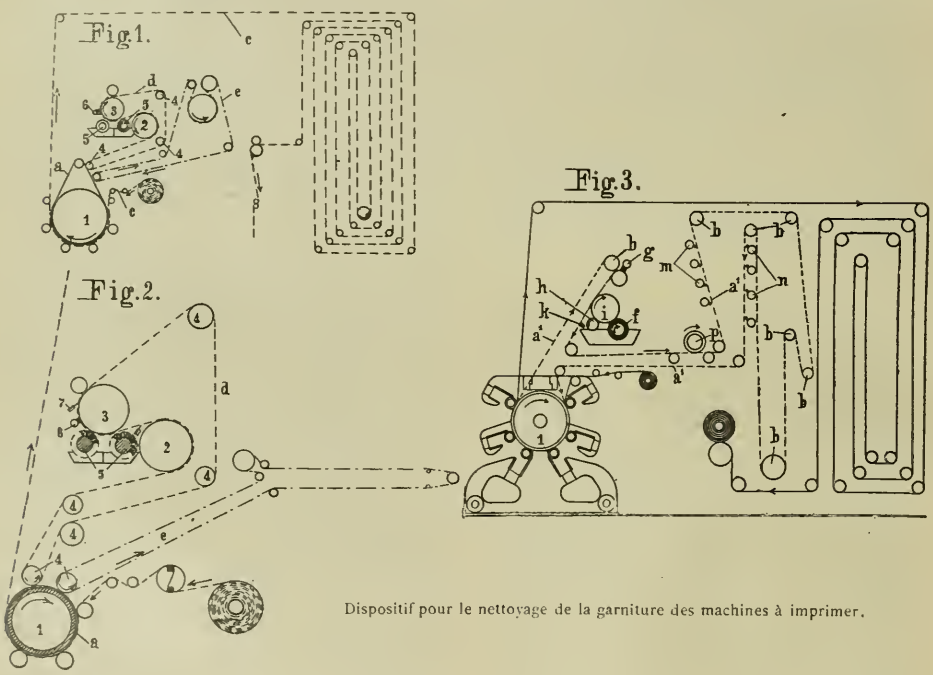
M. M. D. MILLS (B. F. 403956) imite par impression sur étoffe les tissus fantaisies, soit groupés ou fournis comme les velours, crépés, etc. Ce résultat peut être obtenu pour n'importe quel dessin imprimé sur étoffe, en ajoutant un rouleau spécial, soigneusement gravé de façon à imiter l'ombre produite par les inégalités du tissu.

B. — *Machines.*

VIII. **MACHINES A IMPRIMER (Dispositif pour le nettoyage de la garniture des)**, par M. X. MULLER-FICHTER (B. F. 402446). — Dans les machines à imprimer en plusieurs couleurs, comme il en est indiqué une schématiquement à la figure 1, on emploie de préférence une couche de tissu imperméable *a*, laquelle est placée autour du cylindre d'appui 1 sous la forme d'une toile sans fin. L'impression de l'étoffe déroulée *c* s'effectue sur le pourtour de ce tissu de la manière connue. Une fois imprimée, l'étoffe *c* arrive dans le séchoir, tandis que la couche imperméable d'appui *a* est nettoyée par un appareil de nettoyage.

De tels appareils de nettoyage peuvent se composer d'un ruban essuyeur *d* (fig. 1), lequel est guidé sur des rouleaux 4 et qui est nettoyé, en passant sur les cylindres 2 et 3, par des brosses cylindriques 5 et un racloir 6 au-dessus d'une bassine. Le support imperméable *a*, qui sert d'appui est réchauffé, une fois nettoyé, par une toile sans fin *e*, laquelle a été réchauffée préalablement par des moyens appropriés, de telle manière que l'impression peut être continuée avec une couche *a* nettoyée et réchauffée.

Dans les machines à imprimer en une seule ou tout



Dispositif pour le nettoyage de la garniture des machines à imprimer.

au plus en deux couleurs (fig. 2), le cylindre d'appui 1 est revêtu directement d'une garniture imperméable *a*. Le ruban essuyeur *d* est guidé de la manière connue sur des rouleaux 4 et se trouve nettoyé, en passant sur les cylindres 2 et 3, par des brosses cylindriques 5 et des racloirs 6 et 7. La toile de réchauffage *e* est également réchauffée et est amenée contre la garniture *a*, dans le but de la réchauffer à nouveau pour l'impression.

Ces bandes d'essuyage, qui se déplacent facilement tantôt à gauche, tantôt à droite, peuvent être remplacées par des rouleaux en feutre ou en caoutchouc strié et par des lames de feutre ou de caoutchouc (fig. 3). Le cylindre de contre-pression 1 de la machine à imprimer est en même temps entouré par une garniture imperméable a^1, qui est guidée sans fin sur des rouleaux de guidage *b* de et à la machine à imprimer. Le nettoyage de cette garniture a^1 a lieu par un cylindre *i* en caoutchouc ou en feutre, qui tourne en sens inverse, et devant lequel est disposé un tuyau arroseur *g*, tandis que la brosse cylindrique *f* et le cylindre à essorer *h* effectuent le nettoyage ultérieur du cylindre *i*. Une raclette *k* en feutre ou en caoutchouc achève le nettoyage, et la garniture sans fin a^1 passe ensuite devant un cylindre sécheur *p*, qui tourne en sens inverse et qui est revêtu de feutre, puis devant un système de tubes *m* muni de tuyères à air chaud pour y être séchée. Une fois le séchage fini, un autre système de tubes *n*, avec des tuyères à air froid, assure un refroidissement convenable. La garniture d'appui

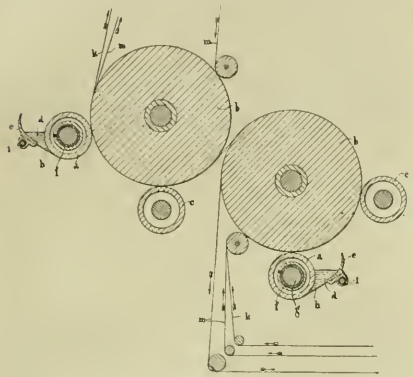
passe en outre entre les plateaux chauffés à la vapeur, pour obtenir un séchage complet.

Dans le dernier exemple d'exécution, la couleur est répandue par le tuyau arroseur *g* et est lavée sur la brosse cylindrique *f*, qui tourne en sens opposé du cylindre *i*. L'eau, qui adhère encore au cylindre *i* en feutre ou en caoutchouc, est essorée par le cylindre à essorer, tandis que la couche d'appui a^1 est grattée sur une planchette de raclage en caoutchouc ou en feutre *k*, où son nettoyage s'achève, et est ensuite frottée par le cylindre sécheur en feutre, qui tourne également en sens inverse, pour être séchée à fond et refroidie dans un appareil sécheur.

VIII. **RÉSERVES MÉCANIQUES (Impression des)**, par M. **F. ASHTON** (B. F. 402105). — Impression de réserves mécaniques à point de fusion élevé (résine) d'une façon aussi économique que les réserves chimiques.

b, *b* sont deux cylindres d'impression, autour desquels passe le tissu *k*, une doublure en étoffe ou autre matière *m* étant interposée entre le cylindre *b* et le tissu *k*.

La réserve *d* est fournie aux rouleaux gravés *a*, qui, dans l'exemple représenté, sont chauffés intérieurement par un courant électrique passant à travers des bobines



Dispositif pour impression des réserves mécaniques sur les deux faces d'un tissu.

de résistance *f*, isolées des mandrins *g*, qui supportent les rouleaux *a*. De cette façon, la réserve ou la pâte fournie aux rouleaux *a* est maintenue fluide sur leur surface et dans l'état voulu pour son application sur le tissu *k*, quand les rouleaux viennent en contact avec ce dernier.

La réserve ou pâte, à l'intérieur des boîtes à couleur ou boîtes à racle *e*, est maintenue fluide par le chauffage des boîtes au moyen d'un courant électrique passant dans une résistance *i*. De cette façon on chauffe non seulement les boîtes à couleur, mais encore les lames *h*, formant racles, qui sont maintenues à une température telle qu'elles empêchent la solidification de la réserve ou pâte et le fonctionnement inefficace et irrégulier qui s'ensuivrait des lames sur la surface des rouleaux *a*. Les galets *c* servent à aider à la commande des cylindres *b*.

VIII. **MACHINE A IMPRIMER LES TISSUS** par MM. **D. TARPENT** et **M. GARAUDE** (B. F. 405256). — La couleur, contenue dans une auge 1, est prise par un rouleau 2 et transmise par des rouleaux de gélatine 3 et 4 à un cylindre lisse 5, qui est préférablement métallique, et au contact duquel le tissu à imprimer 6 est pressé par un rouleau 7, soumis à l'action de poids 8.

Un racloir réglable 10 limite la quantité de couleur

FIG. 1.

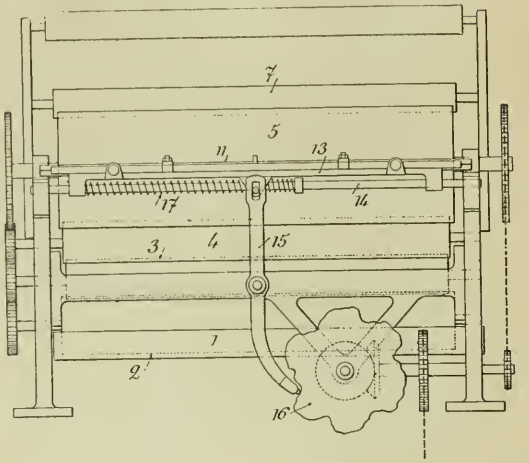
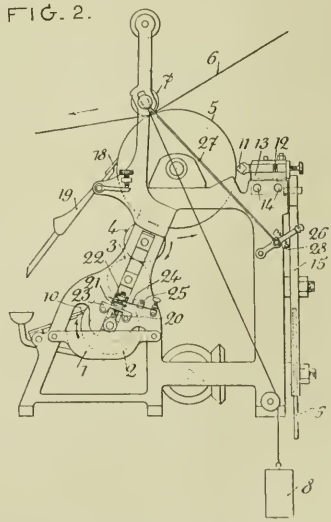


FIG. 2.



Machine à imprimer les tissus, Fig. 1. élévation, Fig. 2, profil.

prise par le rouleau 2 et, par conséquent, celle transmise par les rouleaux 3 et 4 au cylindre 5.

Ce dernier est raclé par un peigne 11, qui est pressé contre lui au moyen de ressorts 12, dont on peut régler la compression à volonté. Dans la forme d'exécu-

tion représentée, ce peigne consiste en une règle métallique de section carrée, présentant, le long de ses arêtes, des séries d'entailles, dont les largeurs et les espacements peuvent être quelconques et varient d'une arête à l'autre ; la règle 11 est montée dans un support 13, de manière qu'on puisse la tourner dans quatre positions différentes pour produire des dessins différents. Le support 13 est mobile le long de tiges de guidage 14, parallèles à l'axe du cylindre 5 ; il est actionné dans un sens par un levier 15, qui s'appuie contre une came 16, et dans le sens opposé par un ressort de rappel 17, de sorte que le peigne 11 va et vient continuellement, en obéissant à toutes les ondulations de la came.

Les parties du peigne 11 en contact avec le cylindre uni 5 enlèvent complètement la couleur des parties correspondantes du cylindre, de manière à ne laisser sous celui-ci que des bandes ou des lignes de couleur, qui sont ondulées tant que le peigne va et vient, et qui sont droites tant que le peigne est immobile. Ces bandes ou lignes de couleur sont déposées sur le tissu 6 à mesure qu'il passe sur le rouleau. Bien entendu, les entailles du peigne peuvent avoir des profondeurs variées, de manière à ne laisser passer que des couches de couleur plus ou moins minces, et la profondeur peut être variée dans chaque entaille, de sorte que l'épaisseur de la couleur dans chaque bande peut varier d'un bord à l'autre, afin de produire des dessins à teintes dégradées.

Si l'on fait subir à un même tissu deux ou plusieurs impressions successives en une même couleur ou en plusieurs couleurs différentes à l'aide de la présente machine, on obtient de nouveaux effets, qu'il est facile de varier à l'infini.

En retirant le peigne 11 et en réglant convenablement la pression des rouleaux de la machine, on obtient sur le tissu un dépôt de couleur extrêmement régulier et uniforme, et il est possible de produire sur des tissus appropriés, tels que le velours, etc., et avec des couleurs appropriées, des impressions à aspect changeant ou miroitant, imitant l'aspect changeant qu'on n'obtenait réellement, jusqu'à présent, qu'au moyen du tissage.

IX. APPRÊTS

IX. CALANDRAGE. — A propos de l'expiration du brevet Schreiner (apprêt calandré). (*J. Soc. Dyers and Colours*, 1909, p. 180.)

L'expiration en juin du brevet allemand de Schreiner est intéressante pour les industriels anglais. On sait que ce brevet ne fut pas reconnu valable par les tribunaux anglais, mais qu'il fut accepté par les tribunaux allemands, et comme les redevances demandées par le détenteur allemand (la Cie J.-P. Bemberg de Barmen) étaient très élevées, aucun tissu anglais apprêté par ce procédé ne pouvait être importé en Allemagne, bien que les tissus qui reçoivent cet apprêt particulier appartiennent aux cotons de prix le plus élevé.

Le brevet original fut pris le 23 juin 1894 par Robert Deissler, de Berlin, et devint la propriété de M. M. F. Mommer de Barmen. Cette affaire fut reprise par la Cie Bemberg, et le brevet anglais fut pris en 1895 par Ludwig Schreiner, directeur de la Cie Bemberg. Le procédé était donc connu en Allemagne sous le nom d'apprêt Mommer et, en Angleterre, sous le nom d'apprêt Schreiner. Les brevets anglais et allemand ne donnent que peu de détails. Ce mode d'apprêt fut appliqué, par la Cie Bemberg et plus tard par l'Association des teinturiers de Bradford, aux cotons mercerisés. Les concurrents reconnurent bien vite l'avenir des tissus ainsi traités, et se livrèrent immédiatement à l'examen des brevets déjà pris sur le même sujet.

Deux brevets anglais, ceux d'Appleby et de Kirkham, pris respectivement en 1860 et en 1885, furent mis en avant, et bientôt des procès furent entrepris dans différents pays. En France, en Autriche et en Angleterre, le brevet de Deissler ne fut pas reconnu valable ; cependant, en Allemagne, après de nombreuses discussions, la Haute-Cour se déclara en faveur de la Cie Bemberg. Le point de vue adopté en Allemagne était le suivant : Bien que le principe de l'invention de Deissler soit le même que celui du brevet de Kirkham, la calandre de Mommer diffère de celle de Kirkham en ce que les fils en sont infiniment plus rapprochés, à tel point qu'on ne peut les distinguer à l'œil nu, et donne au tissu un aspect réellement soyeux, tandis, que l'appareil de Mommer ne permet d'obtenir qu'un aspect moiré. On a essayé plusieurs modifications légales du brevet, mais aucune d'elles ne semble être pratique, à l'exception du procédé imaginé par Eck et Cie de Dusseldorf, qui donne certainement un apprêt très brillant. Dans le célèbre procès de l'Association des Teinturiers de Bradford, qui défendait les droits anglais, les tribunaux anglais décidèrent que le procédé employé n'était pas brevetable, que le brevet n'était pas suffisamment explicite et était plutôt une modification des procédés d'Appleby et de Kirkham.

Cette décision, rendue le 15 janvier 1901, fut attaquée de nouveau, mais elle fut maintenue le 29 novembre 1901. Au cours du procès, l'Association des teinturiers de Bradford établit que, pendant les années 1898 et 1899, il avait été traité par elle 40 millions de yards de tissu ; il serait intéressant de savoir combien leurs concurrents en ont depuis traité de centaines de millions.

Il se fait en Angleterre une quantité considérable d'apprêts Schreiner ; la plus grande partie est destinée aux marchés d'Extrême-Orient et spécialement à la Chine. Même avec les cours actuels des concurrents, l'apprêt Schreiner est une branche avantageuse de l'industrie des apprêts, à condition qu'il soit bien fait. La pression élevée et la température auxquelles on fait l'opération, ont une tendance marquée à tendre la fibre, surtout dans le cas du noir d'aniline. A première vue, cela n'est pas très visible, si l'on a obtenu un apprêt satisfaisant, mais il serait nécessaire de laver l'apprêt et de répéter l'opération. Ce mode d'apprêt exige une habileté technique considérable pour être réalisé avec succès.

Il existe de nombreuses méthodes de travail, dont le détail diffère plus ou moins. La description suivante peut être considérée comme comprenant la plupart des opérations importantes auxquelles la pièce est soumise.

Le tissu est d'abord bien flambé (sans trop insister sur cette opération), puis touraillé, bouilli avec la soude, bien lavé, passé dans la calandre à eau, plongé dans une lessive caustique concentrée pour le mercerisage, passé sur la machine à merceriser, bien lavé et soumis au blanchiment. Après teinture, les pièces sont bien ébarbées, afin d'éviter que les fils non flambés ne se détachent. L'apprêt, généralement appliqué sur le revers du tissu, est ordinairement constitué par une gomme végétale. Après cela, le tissu est passé plusieurs fois dans une calandre ordinaire avant de passer dans la calandre Schreiner. La température et la pression employées dépendent du genre d'apprêt que l'on veut obtenir et de la qualité du tissu traité. La pratique seule peut fixer ces détails.

P. Carré.

IX. **SOIE CHARGÉE. — Augmentation de sa résistance**, par **E. HERZOG** (B. F. 404239). — Au lieu de l'acide sulfocyanique en solution diluée, ou de la sulfo-urée, ou encore de l'hydroquinone sulfonique, l'auteur emploie un thiosulfate, comme l'hyposulfite de soude, qui est ajouté lors de la teinture ou de l'avivage.

L'effet serait plus sûr, à cause des propriétés hygroscopiques de ces corps, qui permettraient leur combinaison intime avec la soie. Enfin, lors du traitement de la soie chargée de thiosulfate, en plus de l'action de réduction produite sur la fibre, il s'opère une séparation d'une certaine quantité de soufre à l'état d'extrême division. Ce soufre se combine alors avec une partie de l'étain existant, pour former du sulfure d'étain, qui, de son côté, n'exerce plus aucune action nuisible sur la fibre, tandis que l'effet de la charge subsiste intégralement. Une action de ce genre n'a pu être obtenue dans les procédés connus mentionnés au début.

Pour réaliser le nouveau procédé proposé, une pièce de trame de soie de Chine, chargée de 50 p. 100 au-dessus du pair, a été teinte en rouge cardinal, dans un bain de savon divisé, avec addition de 10 p. 100 de thiosulfate (calculé sur le poids de la soie) et ensuite avivée dans un bain d'avivage faiblement acide, auquel on avait encore ajouté 10 p. 100 de thiosulfate de soude, après quoi elle a été essorée et séchée. Aux essais qui ont été effectués avec cette soie ainsi traitée, il a été constaté, comme moyenne de 20 échantillons, une résistance de 176 grammes et une extensibilité de 84 millimètres par mètre, tandis que la même soie, sans addition de thiosulfate, mais au demeurant traitée de la même manière, a donné une résistance de 127 grammes et une extensibilité de 57 millimètres par mètre.

Aux essais avec l'organsin 22/24 qui a été traité de la manière précitée, mais exposé ensuite pendant sept semaines à l'air et à la lumière du soleil, on a obtenu une résistance de 73 grammes et une extensibilité de 152 millimètres par mètre, tandis que la soie, non chargée et simplement cuite, avait une résistance de 74 grammes et une extensibilité de 157 millimètres par mètre ; la soie chargée, mais traitée sans addition de thiosulfate, ne possédait qu'une résistance de 51 grammes et une extensibilité de 94 millimètres par mètre.

Il résulte donc de ces essais qu'en traitant la soie par de l'hyposulfite de soude, l'effet nuisible du chargement à l'étain a été presque complètement neutralisé.

Il sera utile, pour apprécier la valeur du procédé Herzog, de connaître la résistance de la soie, après plusieurs mois de traitement ; il est à craindre que la présence de soufre très divisé donne naissance à de l'acide sulfurique, dont l'action, sur la soie, pourrait être pernicieuse à la longue. (N. DE LA R.)

X. DIVERS

X. **ENCRES (pour miméographes)**, par M. **HOCHSTETTER**.—Une telle encre ne doit pas sécher trop vite sur le cylindre encreur et le cliché, mais sécher vite sur le papier, sans le traverser ni le marquer de taches grasses. L'auteur emploie un mélange de glycérine et d'huile tournante dans lequel on broie du sulfate de baryum et le colorant choisi. Si le colorant est organique, il faut ajouter un peu de glucose, pour éviter que l'encre ne s'étale sur le papier. (B. F. 406048)

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 10 FÉVRIER 1910[1]

II. PRODUITS CHIMIQUES

A. — *Minéraux.*

Procédé pour extraire le tétrachlorure d'étain pur, des produits de ferblanterie et autres substances stannifères, au moyen de chlore non mélangé [*P. Wolff. et H. v. Schütz*] (B. F. 405851, 9 août 1909-15 janvier 1910).

Procédé d'extraction de l'alumine des bauxites avec obtention de carbonate de baryum comme sous-produit [*L. Pernot et J. Guirard*] (B. F. 405891, 5 août 1909-15 janvier 1910).

Procédé pour l'obtention de combinaisons chimiques et pour l'isolement d'éléments chimiques par la dissociation de composés aromatiques de la stibine et la préparation des stibines nécessaires à cet effet [*L. Kaufmann*] (B. F. 406138, 14 août 1909-22 janvier 1910).

Appareil pour la production de l'hydrate de chaux [*C. Kritzer*] (B. F. 406142, 16 août 1909-22 janvier 1910).

Perfectionnements dans la décomposition électrolytique du chlorure de sodium et d'autres chlorures pour la fabrication de la soude caustique et d'autres produits commerciaux [*R. J. Lévy*] (B. F. 406350, 20 août 1909-27 janvier 1910).

Procédé pour la fabrication de l'acide sulfurique à l'aide de fours [*Chem. Fab. Griesheim-Elecktron*] (B. F. 406641, 30 août 1909-3 février 1910.)

Procédé pour la fabrication de désinfectants [*Hoffmann-Laroche et Cie*] (B. F. 406653, 31 août 1909-5 février 1910).

On fait agir, l'un sur l'autre, le gaïacol et l'hexa-méthylène tétramine.

B — *Organiques.*

Procédé de fabrication de solutions stables ou de préparations solubles qui, outre des composés du fer, contiennent de l'acide quinotannique ou de ses combinaisons [*A. Meyer*] (B. F. 404938, 10 juillet-15 décembre 1909).

Procédé de fabrication d'extraits tanniques [*Nitritfabrik. Act. Gesell.*] (B. F. 405110, 15 juillet-20 décembre 1909). (Analysé p. 58.)

Procédé de fabrication de l'acide oxalique et d'autres produits oxygénés du carbone, par l'emploi de vapeur surchauffée sous pression [*A. Deis et C. J. Fournier*] (B. F. 406722, 2 sept. 1909-7 fév. 1910).

(1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres-coupons internationaux.

CELLULOSE. — **Procédé de traitement d'un mélange de matière ligneuse et de matière résineuse et de cellulose libre** [*W. J. Hough*] (B. F. 406514, 27 août 1909-1er février 1910).

Procédé pour précipiter les substances organiques dans les lessives noires provenant de la préparation de la cellulose mercerisée [*N. A. Langlet*] (B. F. 406744, 3 sept. 1909-7 fév. 1910.)

Procédé de fabrication de formiate de cellulose [*Nitritfabrik A. G.*] (B. F. 405293, 21 juillet-24 décembre 1909 (Analysé p. 81).

III. MATIÈRES COLORANTES

A. — *Minérales.*

Procédé et appareil pour la fabrication des bleus d'outremer [*J. Luciani*] (B. F. 403247, 19 septembre 1908-28 octobre 1909). (Analysé p. 59.)

Procédé et dispositif spécial pour la fabrication du bleu d'azurage [*E. Paris et F. Mayer*] (B. F. 406317, 17 août 1909-27 janvier 1910).

La nouveauté du procédé consisterait à soumettre à la chaleur des petites masses de mélange, dans des cazettes mobiles empilées dans un four. La matière est soustraite à l'action nuisible des gaz de la combustion.

Généralement, on traite de grosses quantités de matières qui exigent un chauffage de 6 à 18 jours; en opérant comme ci-dessus, l'opération peut être terminée en 24 heures.

B. — *Organiques artificielles.*

AZOÏQUES. — **Couleurs azoïques et procédé pour leur production** [*Bayer*] (B. F. 405178, 17 juillet-22 décembre 1909).

Le diazo de l'o-sulfanilique est copulé, en milieu acide, avec le 1-amino, 8-naphtol, 3-6 disulfonique, puis le colorant formé est combiné, en milieu alcalin, avec un diazoïque quelconque.

Les colorants formés sont bien solides à la lumière.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et les produits qui en résultent [*Bayer*] (1re add. 11031 au B. F. 402546 du 22 mai-26 novembre 1909).

Emploi des dérivés halogénés d'éthers aminodiphényliques ou de leurs homologues. Ex. *p*-chloro o-amino-éther diphényligue + 1-8-aminonaphtol 4-6 disulfo + *m*-nitraniline = colorant noir sur laine, en bain acide.

Procédé pour la production de colorants pour coton et de teintes vert-bleuâtre solides [*Cassella*] (B. F. 403732, 1er octobre 1908-12 novembre 1909).

Le colorant : benzidine + 2 mol. 1-8-4-6 amino naphtoldisulfo en solution acide d'abord, puis addition d'acétate de sodium et finalement chauffage à 60-70°, est symétrique, les groupes azo étant en *ortho* des groupes aminés. Le violet ainsi obtenu est très sensible aux acides; copulé sur la fibre, avec la *p*-nitraniline (nitrazol c), il forme un vert-bleuâtre très solide au lavage et à la lumière.

Procédé de production de matières colorantes disazoïques et les produits qui en résultent [*Bayer*] (B. F. 403208, 21 mai-28 octobre 1909).

Colorants : *m*. ou *p*-diaminodiphénylurée + 1 mol. *m*-phénylènediamine sulfo ou *m*-amino phénol sulfo + 1 mol. *m*-phénylène diamine ou *m*-amino phénol ou résorcine. Les colorants formés, combinés sur la fibre avec la *p*-nitraniline diazotée, forment des bruns plus ou moins jaunâtres, se laissant ronger en blanc pur.

Matières colorantes noires et le procédé pour leur production [*F. Bayer*] (B. F. 405928, 11 août 1909-17 janvier 1910).

On combine, en milieu acide, les diazoïques des éthers aryliques ou alcoyliques du **5** nitro, **2** amino-phénol ou dérivés avec les **2** arylamino, **8** naphtol, **6** sulfonique.

Ex. : **5** nitro, **2** amino-anisol + **2** phényl, **8** naphtol, **6** sulfonique. Le colorant formé teint la laine en noir corsé.

Procédé pour la fabrication de colorants disazoïques substantifs teignant le coton en orange [*Fab. de prod. chim. Sandoz*] (B. F. 405987, 13 juillet 1909-18 janvier 1910).

Colorants dérivés de pyrazolone :

I. Tolidine < salicylique / sulfophényl **3** méthyl, **5** pyrazolone.

Le colorant teint directement le coton en jaune.

II. Benzidine < phénol / sulfonique **5** pyrazolone, **3** carboxylate de soude.

LAQUES. — **Procédé pour la fabrication de matières colorantes monoazoïques se prêtant particulièrement à la fabrication de laques** [*Chem. fab. Griesheim Elektron*] (B. F. 406311, du 11 août 1909-27 janvier 1910).

Ex. I : *p*. chloro-aniline + **2** naphtylamine **3. 6.** disulfonique = colorant jaune orangé.

Ex. II : **2-5**-dichloraniline + **2** naphtylamine **5-7** disulfo = colorant jaune orangé.

Produit de condensation convenant à la production de laques colorées [*Badische*] (1re add. 11312, du 30 juillet 1909-19 janvier 1910, au B. F. 396917). Pour le brevet principal, voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 208.

Remplacement de la **3** chloro **6** nitraniline par la **4** chloro **6** nitraniline, dans la condensation avec l'aldéhyde formique.

Le pigment est d'un jaune rouge éclatant.

INDIGO. — **Production de dérivés chlorés stables de l'indigo** [*Ind. chim.*] (5e add. 10917, du 11 septembre 1908-9 novembre 1909, au B. F. 386841).

Remplacement du nitrobenzène, comme agent délayant, par du chlorobenzène ou du nitrochlorobenzène et emploi d'agents chlorurants : pentachlorure d'antimoine, sexquichlorure de fer : on obtient ainsi le trichloro et le tétrachloro-indigo.

Préparations à base des leucodérivés de colorants indigotiques [*Badische*] (1re add. 11292, du 23 juillet 1909-11 janvier 1910, au B. F. 396794).

Addition d'alcali aux ingrédients : glycérine ou mélasse et poudre de zinc du brevet principal.

GALLOCYANINES. — **Procédé de production de couleurs de la série des gallocyanines** [*F. Bayer*] (B. F. 405539, 28 juillet 1909-6 janvier 1910).

Au lieu des chlorhydrates de nitroso, on emploie d'autres sels peu solubles : persulfates, sulfocyanates, 1-5 ou 1-8 naphtol-disulfonates, etc.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Colorant soufré et son procédé de préparation** [*F. Bayer*] (B. F. 404719, du 3 juillet-10 décembre 1909).

Condensation du dinitrochlorophénol 1-2-4-6 avec des polysulfures alcalins : le colorant obtenu teint le coton en noir.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Procédé pour la production de colorants triphénylméthane au moyen du carbazol** [*L. Cassella*] (B. F. 403543, 26 septembre 1908-6 novembre 1909).

Condensation du disulfocarbazol avec le tétraalcoyldiaminobenzhydrol. Le tétraméthyl fournit un vert solide aux alcalis, à la lumière et au lavage.

Le vert dérivé du tétra-éthyle est plus jaunâtre.

Colorants au chrome de la série du diphényl-naphtylméthane [*Bayer*] (B. F. 404800, du 6 juil.-11 décembre 1909).

Condensation des oxynaphtaldéhydes sulfoniques, carboxyliques ou sulfo-carboxyliques avec l'acide salicylique ou *o*-crésotique. Par oxydation, on a des colorants teignant la laine chromée en nuances allant du rouge au violet.

Add. 11250, du 13 juill.-29 déc. 1909. On part des aminobenzaldéhydes et, après condensation, on diazote pour transformer NH^2 en OH.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants rouges teignant sur cuve** [*Badische*] (4e add. 11066, du 28 mai-4 décembre 1909, au B. F. 365920).

Condensation des cétones halogénées : Hal—R—CO—R'Hal avec des amines de la série anthraquinonique : Ex. 4.4'. dichlorobenzophénone + 1. aminoanthraquinone = colorant teignant le coton en rouge bleuté, sur cuve. Avec la dichloroacétaphénone, on a un violet-brun, avec le dibenzyle chloré un rouge, etc.

Production de couleurs de la série de l'anthracène [*F. Bayer*] (1re add. 11026, du 21 mai-26 nov. 1909, au B. F. 400653).

Obtention des amino-anthraquinones benzoylées par l'action des anthraquinones halogénées avec la benzamide.

Procédé de production de nouveaux dérivés de la série de l'anthracène et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 403205, du 21 mai 1909-28 octobre 1909).

Condensation des 1. amino-anthraquinones avec l'épychlorhydrine et sulfonation des colorants formés s'il y a lieu. Ils teignent la laine en bleu ou bleu-vert.

Procédé de production de colorants de la série anthracénique teignant sur cuve et les produits qui en résultent [*Bayer*] (B. F. 403259, du 22 mai-19 octobre 1909).

Condensation des *p*-amino-alcoylanthraquinones avec les anthraquinones halogénées et des amino-anthraquinones. Les colorants formés teignent, sur cuve, en nuances allant du bordeaux au violet.

Procédé de fabrication de matières colorantes formant cuve [*Meister*] (B. F. 404727, 3 juillet-10 décembre 1909).

Condensation de la nitro-isatine avec le *m*-amino-oxythio-naphtène 1-3-6 du B. F. 390484; le groupe nitro est réduit. Les couleurs obtenues teignent sur cuve en jaune-brun peu solide. En réduisant par le zinc et un acide, et traitant ensuite par le brome, on obtient des colorants teignent sur cuve en nuances jaune-brun solides.

Production de couleurs de série de l'anthracène [*F. Bayer*] (2e add. 11249, du 13 juillet-29 décembre 1909).

On remplace les aminoanthraquinones par les aminodianthraquinonyles (B. F. 357239).

Procédé de production de nouvelles couleurs et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 405760, 5 août 1909-13 janvier 1910).

On nitre les α-α *di* ou *tri*-anthrimines (condensateurs des α- aminoanthraquinones avec des chloranthraquinones) et réduit les dérivés.

Ils teignent le coton, sur cuve, en gris solide.

ENCRES. — **Encres** [*R. Hochstetter*] (B. F. 405048, du 13 juillet-17 décembre 1909). (Analysé p. 91.)

Émulsion à durcissement rapide et appareil pour produire des écritures et des dessins en relief [*F. Baertl*] (B. F. 405250, du 20 juillet-23 décembre 1909).

IV. FIBRES TEXTILES

B. — *Artificielles.*

Procédé pour augmenter la résistance à l'humidité, ainsi que l'élasticité de la soie artificielle [*J. Gebauer*] (B. F. 403264, du 22 mai-29 octobre 1909). (Analysé p. 62).

1re add. 11164, du 24 juin-21 décembre 1909. (Analysé p. 62.)

Procédé pour la préparation de solutions visqueuses de cellulose [*Rheinische Kunstseide Fabrik. A. G.*] (B. F. 405571, 29 juillet 1909). (Analysé p. 82.)

V. BLANCHIMENT

Procédé perfectionné pour le blanchiment des tissus, fils et autres matières [*A. Margotin*] (B. F. 403245, du 18 septembre 1908-28 octobre 1909). (Voir *Revue du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, t. V, n° 49, p. 1).

VII. TEINTURE

A. — *Procédé et formules.*

Production de teintures grand teint [*Badische*] (B. F. 406145, 16 août 1909-22 janvier 1910).

La 1.1′ dianthraquinonylamine et la 2 monométhylamine 1.1′ dianthraquinonylamine ne teignent pas sur cuve, mais la 2.2′ diméthyle 1.1′ dianthraquinonylamine teint le coton sur cuve, en nuances roses, solides.

Procédé de traitement de la soie pour le bain de teinture ou autres opérations [*M. Stine*] (B. F. 404862, 8 juillet-14 décembre 1909). (Analysé p. 83.)

Nouveau procédé et nouveaux mo des opératoires pour l'obtention de solutions ou pseudo-solutions d'oxyde de fer et autres substances considérées ordinairement comme insolubles, ces solutions ou pseudo-solutions étant applicables à la teinture et autres usages [*L. Cartwright*] (B. F. 405068, 13 juillet-18 décembre 1909). (Analysé p. 83.)

Procédé pour la teinture de la laine en un seul bain avec des colorants chromatables [*L. Cassella*] (B. F. 404217, du 13 octobre 1908-25 novembre 1909). (Analysé p. 83.)

B. — *Machines et appareils.*

Perfectionnements apportés aux machines ou appareils pour teindre, mordancer ou traiter d'une manière analogue, les textiles en mèches, les filés et autres matières fibreuses [*J. Kershaw et J.-T. Cole*] (B. F. 403638, 3 juin-10 novembre 1909. (Analysé p. 86).

Perfectionnements aux machines à teindre les tissus [*Vuliod, Ancel et Cie*] (B. F. 405069, 12 juillet-18 décembre 1909). (Analysé p. 84).

Machine pour apprêter et teindre les cuirs et peaux [*Farbleder-Werke. S. Max & Söhne*] (B. F. 404979, 10 juillet-16 décembre 1909. (Analysé p. 84).

Procédé pour teindre le bois et la pierre [*C.-J. Faller*]. (B. F. 405234, 20 juillet 1909). (Analysé p. 84).

Dispositif d'appareil à teindre les tissus assurant, par circulation, le réchauffement rationnel du bain de teinture et réduisant, au minimum, la dépense de vapeur employée au chauffage. [*L. Derreumaux-Bultau.*] (B. F. 405290, du 21 juillet 1909. (Analysé p. 85.)

Machine pour les opérations de la teinture par circulation des bains à travers des flottes en tissus à répartition cellulaire. [*Ch. Lumpp & Cie.*] (B. F. 405432, du 14 novembre 1908.) (Analysé p. 85.)

Appareil à tremper, briser, mordancer et teindre les peaux d'animaux pour pelleteries. [*Dubocquet H.*] (B. F. 405300, du 21 juillet 1909. (Analysé p. 85.)

VIII. IMPRESSION

Dispositif pour nettoyer la garniture de tissu imperméable des machines à imprimer sur étoffe. [*X. Muller-Fichter*] (B. F. 402446, 28 avril-9 octobre 1909). (Analysé p. 88.)

Procédé et dispositif pour l'impression et la teinture des matières textiles [*F. Ashton*] (B. F. 402105, du 16 avril-29 septembre 1909). (Analysé p. 89.)

Procédé d'impression sur étoffes [*MM. Mills.* (B. F. 403956, 12 juin-19 novembre 1909.) (Analysé p. 88)

Procédé pour l'imitation de modèles en relief par l'impression en couleurs au moyen de fibres pulvérisées [*F. Krokert*] (B. F. 404172, 18 juin-24 novembre 1909). (Voir analyse, p. 87.)

Procédé de réservage de colorants cuvés [*F. Bayer*] (B. F. 405151, 16 juillet-22 décembre 1909). (Analysé p. 86.)

Procédé d'impression sur étoffes au moyen de patrons imperméables transparents [*E. Jäckel*] (B. F. 406232, 18 août 1909-25 janvier 1910).

Machine à imprimer les tissus [*Tarpent dit Terpent & Garaude* (B. F. 405256, du 20 juillet 1909). (Analysé p. 89.)

IX. APPRÊTS

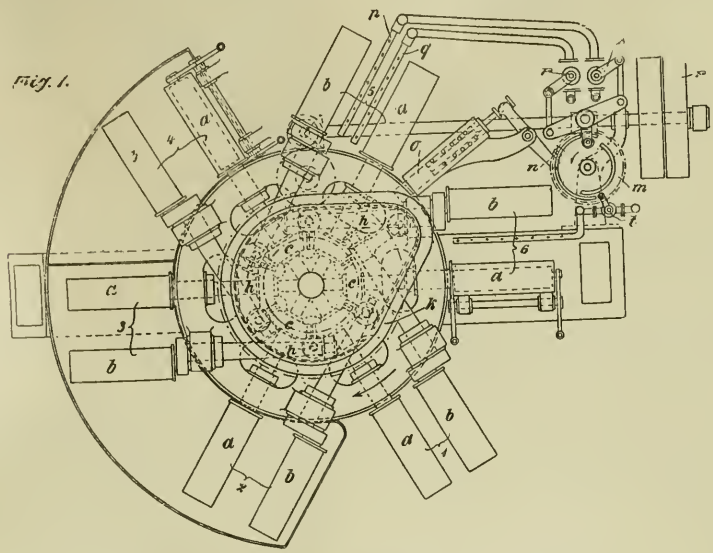
MERCERISATION. — **Machine-revolver pour la mercerisation du fil.** [*J. Kleinewefers Sohne*] (B. F. 403724, du 5 juin-12 novembre 1909.)

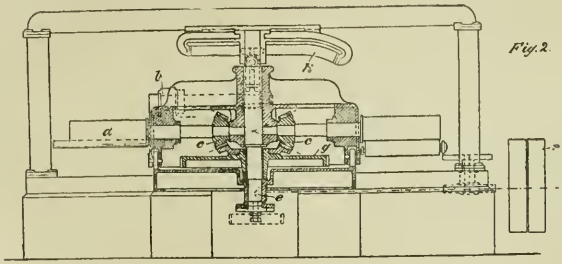
Cette machine est équipée de six paires de rouleaux, désignées par les chiffres 1, 2, 3, 4, 5, 6 et visibles à la figure 1. Le traitement des fils placés sur ces rouleaux s'effectue en un seul tour du revolver. Ainsi, les fils dont le traitement est achevé sont enlevés de la paire de rouleaux 1, sur laquelle on place alors un nouvel écheveau, qui, aux endroits 2 et 3, est soumis à un double lessivage, tandis qu'à la position 4, la lessive est évacuée du fil par des rouleaux expresseurs. A la position 5, le fil est complètement débarrassé des restes de lessive qu'il contient encore; cette opération s'effectuant par un rinçage à l'eau chaude et par neutralisation subséquente dans un bain étendu d'acide sulfurique. A la position 6, on rince encore à froid, puis, par expression, on sèche jusqu'à un degré tel qu'une fois arrivé à la position 1, le fil soit suffisamment séché pour pouvoir être enlevé des rouleaux.

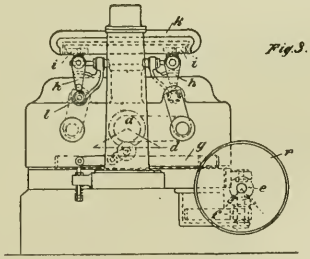
Pour soumettre le fil au processus de mercerisation, on le place sur une paire de rouleaux *a*, *b*, le rouleau *b* recevant sa commande du rouleau *a*. Ainsi qu'il ressort de la figure 2, l'extrémité interne de chaque rouleau *a* porte une route d'angle *c*. Chacune de ces roues *c* engrène avec une roue d'angle commune *d*, qui est commandée par les poulies *r*, dont le mouvement est transmis à l'engrenage conique *e*, au renvoi *f* et à la roue à denture droite *g*.

Il faut que la distance qui existe entre deux rouleaux soit réglable. A cet effet, les rouleaux *b* sont montés

fous sur des arbres à manivelle munie d'un levier spécial *h* (fig. 3), qui, par un galet *i*, se trouve en relation avec un disque à chemin curviligne *k*. Le disque est disposé au-dessus des organes de commande, ainsi qu'il ressort des figures 1 et 2. Chaque arbre à manivelle tourne autour du point *l*.







Machine revolver pour la mercerisation des écheveaux. — Fig. 1, plan; fig. 2, coupe verticale ; fig. 3, vue latérale.

Dans la position représentée à la figure 1, les rouleaux du groupe 1 présentent le plus faible écartement, pour la raison que le galet de commande du levier *h* correspondant se trouve au point extrême du chemin curviligne. De cette façon, on peut aisément placer le fil sur cette paire de rouleaux. Si l'on fait alors tourner le revolver de façon à faire passer à la position 2 les rouleaux qui viennent d'être garnis de fil, on modifie par cela même l'écartement des rouleaux, par suite du levier qui, au point d'attaque extrême du rouleau *b*, se trouve actionné par le chemin curviligne, et cela dans une mesure telle que l'écartement des rouleaux pro-

duise sur les fils la tension voulue. Comme les écheveaux varient en longueur, il faut que le degré de tension soit réglable. Le réglage s'effectue isolément pour chaque levier, à l'aide d'une vis spéciale.

La rotation du revolver s'effectue également à l'aide de la poulie de commande principale, ainsi qu'il est représenté sur la droite de la figure 1. La vis sans fin et la roue à denture hélicoïdale agissent sur une came *m*. Sur cette came est disposé un taquet *n*, qui, à l'aide d'un levier, déclenche un verrou *o*, soumis à l'action d'un ressort antagoniste, ce déclenchement s'opérant avant chaque mise en jeu du revolver. Le déclenchement du verrou *o* a pour effet de déverrouiller le revolver, qui, ainsi libéré, tourne alors automatiquement, jusqu'au moment où ce verrou *o*, sous l'action de son ressort, pénètre dans le trou suivant, qui vient s'offrir à lui, ce qui détermine l'arrêt du système. Le nombre de ces trous correspond au nombre des paires de rouleaux. Ces trous sont donc au nombre de six dans le cas présent.

Procédé pour augmenter la résistance de la soie chargée de chlorure d'étain [*E. Herzog*] (B. F. 404239, du 21 juin-25 novembre 1909. (Analysé p. 91.)

Calandre avec cylindres chauffés [*H. Buerhop*] (B. F. 404876, 8 juillet-14 décembre 1909).

Nouvelle matière perfectionnée destinée à remplacer la terre à foulon et son procédé de fabrication [*L. G. Hill*] (B. F. 404945, 10 juil.-15 décembre 1909).

L'auteur emploie des schistes argileux ou des déchets d'ardoise, qu'il broie et soumet ou non à la calcination et à la lévigation.

Mécanisme de réglage pour les parois d'entrée des machines à rincer pour tissus [*P. L. Hopner*]. (B. F. 405856, 9 août 1909-15 janvier 1910).

Procédé pour conserver aux tissus leur glacé et le brillant dû au gaufrage [*A. Bernhardt*] (B. F. 406533, 27 août 1909-1er février 1910).

Pour conserver le glacé obtenu par gaufrage, l'auteur imprégne le tissu d'une solution de 30 grammes de caoutchouc et de 7 grammes paraffine dans 1 litre de benzine.

Procédé pour obtenir simultanément le séchage rapide et le finissage de filés et tissus teints se trouvant encore à l'état mouillé [*W. Aderholdt*] (B. F. 406447, 24 août 1909-29 janv. 1910).

Le tissu, complètement mouillé, est introduit entre les rouleaux chauffés d'une calandre, dont l'un est gravé. Le textile est séché brusquement, et pressé, il conserve ainsi la forme de la surface extérieure du rouleau chauffé.

Encolleuse circulaire [*G. Masurel*] (1re *add.* 11392, du 7 août 1909-3 février 1910, au B. F. 405701).

Un système de tuyaux et de ventilateurs assure le séchage de la nappe et l'enlèvement des buées.

IMPERMÉABILISATION. — **Procédé pour coller ensemble des lès de matières fibreuses et pour recouvrir des matières fibreuses de couches imperméables** [*O. Wauriqnok*] (B. F. 406431, 24 août 1909-29 janvier 1910).

Il s'agit de cuirs artificiels, obtenus en appliquant une couche de celluloïde ou d'acétate de cellulose, ou dinitro-cellulose, à sec ou demi-sec solvant sur des lès d'étoffe ou de papier.

Perfectionnements aux courroies, manches et tuyaux en toile et autres articles analogues [*Duryen Manufacturing Cy*] (B. F. 406662, 31 août 1909-5 février 1910).

On sature les produits d'une solution d'asphalte dans un hydrocarbure.

Procédé de revêtement de matériaux [*J. M. Talmadge*] (B. F. 406666, 31 août 1909-5 fév. 1910).

On imprégne les objets d'huile de tung seule ou en dissolution dans un hydrocarbure. L'huile de tung est obtenue avec les graines de l'arbre tung, qui croît au Japon et en Chine.

Perfectionnements dans la fabrication d'une matière fibreuse imperméable à l'eau [*A. O. Tate*] (B. F. 406782, 4 sept. 1909-10 février 1910).

BIBLIOGRAPHIE

Post et Neumann, **Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels.** Tome second, deuxième fascicule : *Sucre de betterave. Sucre de canne. Amidon et fécule. Dextrine. Glucose. Documents officiels concernant les produits alimentaires sucrés.* Gr. in-8 (17 × 25) de 300 pages compactes, avec 120 figures dans le texte. Prix : **8** fr.

NÉCROLOGIE

Louis Mond

L'industrie chimique vient d'être douloureusement éprouvée par la perte de Louis Mond, né à Kassel, le 7 mars 1839, mort à Londres le 11 décembre 1909.

Chacun connaît les travaux de Mond, qui a consacré sa vie à résoudre, souvent avec succès, les problèmes de la grande régénération du soufre, des marcs de soude, résidu de la fabrication de la soude par le procédé Leblanc. Il essayait aussi d'utiliser le chlore du chlorure de calcium, résidu de la fabrication de la soude par le procédé Solvay, mais sans réussir, malheureusement, à trouver une solution pratique. Il réussissait, par contre, à recueillir, sous la forme de sels ammoniacaux, les grandes quantités d'azote qui étaient auparavant perdues dans la combustion de la houille. Il donnait encore un procédé très élégant de purification du nickel au moyen du nickel-carbonyle.

Les résultats obtenus par Mond représentent un travail considérable, et l'on ne peut mieux lui rendre hommage qu'en disant, avec son collaborateur et ami Solvay :

« Ta tâche est accomplie. Elle fut belle, elle fut grande et large, cette tâche. Elle fut celle d'un homme droit, à esprit élevé, au cœur ouvert et généreux, aux affections fortes, aux attachements continus ; celle d'un homme aux conceptions étendues et logiques, à la volonté ferme, à l'examen attentif et minutieux, à l'exécution décidée et tenace, et à la conservation persistante des édifications réalisées. »

P. Carré.

Ce numéro a été mis à la poste à Tours, le 1er Mars, à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année — N° 160. — Tome XIV — 1er Avril 1910

A PROPOS DE LA TEINTURE EN NOIR AU CAMPÊCHE

Par M. LÉON LEFÈVRE.

Me sera-t-il permis, à mon tour, de dire un mot sur cette question. Dans la réponse si bien documentée, que M. Montavon a adressée à M. Sansone (voir cette *Revue*, année 1910, p. 35), une phrase m'a frappé : c'est la suivante : « Dans les nombreux établissements où je fus appelé, j'eus l'occasion de connaître de jeunes chimistes qui, sur la foi de professeurs trop modernes, avaient commencé par taxer d'arriérés les teinturiers qui employaient les matières colorantes végétales. »

Je me suis demandé pourquoi, en effet, les matières colorantes végétales, dont il existe un certain nombre qui n'ont pas encore d'équivalents, pour certaines de leurs propriétés, parmi la famille pourtant si nombreuse des couleurs artificielles, étaient ainsi mises en quarantaine et discréditées, pour ainsi dire, par une méconnaissance de leurs qualités parfois excellentes.

La cause de cet état de choses ne serait-elle pas due à l'habileté commerciale des fabriques de matières colorantes artificielles. Il faut leur rendre cette justice qu'elles ont su allier, à une organisation scientifique et technique des plus remarquables, des méthodes de vente et de propagande extrêmement habiles : cartes d'échantillons, circulaires, ouvrages techniques très bien faits, articles dans les journaux spéciaux, envois d'échantillons en nature, renseignements et échantillonnages sur demande ; bref, toutes les complaisances possibles envers le client ; tout a été mis en œuvre pour assurer le marché aux couleurs artificielles et en éliminer les matières colorantes naturelles.

Comment celles-ci se sont-elles défendues, et comment les a-t-on défendues ?

Parmi les matières colorantes tirées du règne végétal, les seules employées il y a un peu plus d'un demi-siècle, il y en avait, comme d'ailleurs maintenant pour les couleurs artificielles, d'excellentes ; il y en avait aussi de bonnes, de moins bonnes et enfin des mauvaises.

Ces dernières ont commencé par disparaître peu à peu, lors de l'apparition des couleurs fabriquées avec les dérivés du goudron de houille ; d'autres excellentes disparurent aussi par la force des choses, c'est-à-dire qu'elles furent remplacées, avec avantage, par des produits synthétiques ; par exemple la garance, dont la place en teinture fut prise rapidement par l'un de ses principes colorants, l'alizarine, fabriquée à un prix tel que la culture de la plante colorante fut rendue impossible.

D'autres, malgré l'apparition de colorants pouvant les remplacer, et même la réalisation de leur synthèse, offrirent plus de résistance, comme la cochenille, l'indigo. Enfin, un petit nombre de matières colorantes naturelles se montrèrent plus récalcitrantes, et opposèrent une vaillante résistance aux assauts répétés de leurs puissants adversaires : citons, la graine de Perse, le bois jaune, le quercitron, le cachou et enfin le campêche.

De celles-ci on peut dire que leurs qualités les eussent rendues indéracinables, si leur vente avait été entre les mains de gens aussi habiles commerçants que se sont montrées les fabriques de couleurs artificielles. Mais il en fut tout autrement.

Pour en revenir aux professeurs, trop modernes, dont parle M. Montavon, comment s'intéresseraient-ils à des couleurs dont les livres parlent de moins en moins, et dont les vendeurs ne parlent pas du tout. Alors qu'ils reçoivent à profusion des collections entières de colorants artificiels, avec des montagnes d'échantillons teints, des tableaux schématiques de la préparation de ces colorants, des brochures de toute espèce, qui donc songe à leur envoyer du campêche ou de l'hématoxyline ou de l'acide cachoutannique, qui donc pense à écrire des circulaires sur les bonnes qualités de ces produits et leurs applications nouvelles ou anciennes ?

Ils sont trop connus, dit-on, et trop vieux. L'indigo et l'alizarine ne sont pas plus jeunes, et cependant chaque jour, on leur trouve, sinon des applications nouvelles, tout au moins des procédés nouveaux d'applications.

Pourquoi ? Simplement parce que ces « vieux colorants » sont entre les mains d'industriels actifs, qui savent très bien tenir leur clientèle en haleine et soigner ses intérêts et les leurs, en travaillant à rendre plus simple, ou plus économique, l'emploi de colorants archiconnus.

Il pourrait tout aussi bien en être de même, pour

le campêche — je cite le campêche parce que le plus important, mais le cas est le même pour les autres colorants naturels ayant encore de l'intérêt. — Si cela n'est pas, c'est que les méthodes employées par les vendeurs de campêche procèdent du temps ancien, où l'on attendait le client, au lieu d'aller, comme aujourd'hui, le solliciter et lui livrer sa commande en le comblant de prévenances et d'amabilités.

Autres remarques : ouvrez un journal de teinture quelconque, vous y trouverez, dans les pages d'annonces, toutes les fabriques de matières colorantes, même les plus connues, les plus célèbres; elles savent que la publicité est l'âme du commerce moderne, et elles s'en servent. Quant à une annonce quelconque ayant trait à la vente des matières colorantes naturelles ou de leurs extraits, vous la chercherez en vain. Nos produits ne sont-ils pas assez connus et assez anciens pour être appréciés de la clientèle ?

Comment s'étonner, après cela, que des professeurs de teinture ignorent et ne professent plus les applications des colorants naturels ? Personne n'en parle plus, même les intéressés ! Il faut être Montavon et avoir, pendant ving-cinq ans, pratiqué comparativement, un peu dans tous les pays, la teinture en noir au campêche et en d'autres noirs, pour apprécier la première à sa réelle valeur, dans les cas spéciaux dont il a été parlé.

Tout cela n'empêchera pas le campêche de disparaître tout doucement, parce qu'il est mal défendu et qu'en 1910, il faut savoir jouer des coudes, et hardiment, pour maintenir sa place au soleil. On pourra dire de lui que ce sont les plus intéressés à son existence, qui seront la cause de son trépas.

LÉON LEFÈVRE.

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ D'ÉPURATION DES EAUX CALCAIRES

La pureté de l'eau, dans l'industrie, joue un rôle important ; on connaît notamment les graves inconvénients des eaux calcaires, cause des incrustations, dans les chaudières à vapeur, et de graves ennuis dans les opérations de la teinture du blanchiment et du blanchissage, sans oublier les pertes résultant d'une consommation plus grande de savon, qui, comme on le sait, avant d'avoir une action utile, commence par former, avec les sels calcaires de l'eau, un savon insoluble sans aucun effet et dont la présence est nuisible aux opérations susdites.

Un grand nombre de procédés ont été préconisés pour l'épuration des eaux calcaires ; au point de vue chimique, ils sont basés sur la précipitation des sels nuisibles par l'addition de réactifs — généralement la chaux et un sel de soude. — La partie mécanique de ces procédés, a pour but une distribution régulière de ces réactifs dans l'eau à purifier, et la décantation des précipités insolubles formés dans le cours de l'épuration.

Tous les appareils existants sont basés sur ces principes, leur construction seule diffère, chaque constructeur ayant l'ambition, très légitime, d'améliorer ce qui existe déjà.

Mais, avec ces procédés, même en chauffant à 60-70° C. l'eau à épurer, on ne parvient pas à la débarrasser complètement de ses sels calcaires, — par suite de l'état d'équilibre qui s'établit entre les sels mis en réaction, — et l'eau épurée marque toujours 3 ou 4° hydrotimétriques.

Ces procédés d'épuration demandent une assez grande surveillance, car il faut suivre les variations possibles de la composition de l'eau, et l'analyser de temps à autre, pour régler l'introduction des réactifs ; le nettoyage des appareils doit être opéré aussi souvent qu'il est nécessaire. Il faut donc un contrôle vigilant, pour maintenir, l'eau épurée, à 3 ou 4° hydrotimétriques.

La question si intéressante de l'épuration n'a pas progressé d'une autre façon, que par des combinaisons mécaniques ou des dispositifs d'appareils plus ou moins heureux, jusqu'au jour où M. Gans, professeur de chimie en Allemagne, eu l'idée d'appliquer, à l'épuration des eaux, un silicate complexe artificiel, obtenu en chauffant du kaolin, du quartz et du carbonate de soude jusqu'à fusion.

Le produit cristallisé qui prend naissance — et qui est vraisemblablement un silicate d'alumine double basique — a reçu le nom commercial de *permutite*.

Une des propriétés intéressantes de ce produit est de pouvoir *changer* ou *permuter* les composés basiques qu'il renferme, par d'autres bases, pour ensuite être ramenés à sa composition primitive par un sel approprié.

En faisant passer une eau calcaire sur ce produit, on enlève, à cette eau, tous ses sels nuisibles, et son degré hydrotimétrique tombe à *zéro degré*. On a recours, pour arriver à ce résultat, à une permutite à base de sodium, qui échange ce dernier centre contre le calcium ou le magnésium contenus dans l'eau, et abandonne, à l'eau, les produits solubles formés (soude). Quand la permutite a épuisé son action sur l'eau, on la régénère en faisant passer un courant d'eau salée, le sel étant dénaturé par du charbon de bois.

La solution renferme, en sel, quatre à cinq fois la quantité de chaux absorbée calculée en CaO.

La permutite régénérée, possède les mêmes propriétés réactives que le produit original, et l'inventeur dit que la régénération peut être répétée indéfiniment.

Dans la pratique, le filtre à permutite se compose d'un cylindre en tôle, contenant, à sa partie supérieure, une couche de gravier ; une autre couche de gravier se trouve à la partie inférieure. Entre les deux couches de gravier, on place la permutite, sur une hauteur proportionnée à la dureté de l'eau et à la vitesse de filtration demandée. Le gravier inférieur a pour objet de retenir les par-

celles fines de permutite qui pourraient être entraînées par le courant d'eau. Le filtre est à volonté ouvert ou fermé. Dans ce dernier cas, il peut être intercalé sur une conduite d'eau : l'eau purifiée étant refoulée immédiatement dans un réservoir, placé à une hauteur convenable.

Les dimensions du filtre ne sont pas limitées, aussi un seul suffit à assurer un gros débit. Reste la régénération de la permutite. Elle s'effectue, comme nous l'avons dit, en faisant couler, sur le produit, au moyen d'un réservoir ou d'une pompe, une solution de sel à 15 ou 20 p. 100 ; sa durée est d'environ 8 heures. Il faudra donc s'arranger pour avoir une réserve d'eau suffisante pour attendre, à moins de faire la régénération pendant la nuit, ou installer un second filtre qui fonctionnera, pendant la régénération du premier.

Le nettoyage des boues résiduaires, nécessaire dans les appareils ordinaires à épurer, sont donc complètement supprimés. L'eau sort du filtre complètement exempte de sels de magnésie et de chaux (sulfate et carbonate), elle renferme seulement de la soude, ce qui la rend légèrement alcaline. Dans beaucoup de circonstances, cette alcalinité n'a aucun inconvénient.

Aussi le nouveau procédé offre un vif intérêt, qui la fait immédiatement employer par d'importantes maisons, comme la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, de Ludwigshafen ; l'*Actien Gesellschaft für Anilin-Fabrikation*, de Berlin; *Chemische Fabrik. E. Merek*, de Darmstadt; MM. *Gillet et fils*, de Lyon, etc.

Nous avons eu l'occasion de voir fonctionner ce procédé d'épuration, au Conservatoire des Arts et Métiers de Paris, dans le laboratoire de M. le professeur Rosenstiehl, qui a pu constater qu'en effet il était possible, par une seule filtration, d'amener à 0° *hydrotimétrique*, l'eau de la Vanne, qui marque cependant 18 à 20° hydrotimétriques.

Restent les questions pratiques de prix de revient et de prix d'installation, y compris les redevances, le procédé étant breveté. L'expérience prononcera sur ces points.

V.

ÉTUDES SUR LE BLANCHIMENT DES PAILLES

Par M. FRANCIS-J.-G. BELTZER.

Introduction. — Au point de vue technique, le blanchiment et la teinture des pailles et matières ligneuses analogues peuvent sembler choses faciles; mais, au point de vue industriel, on doit immédiatement reconnaître que les exigences commerciales ont fait de ces questions les problèmes les plus délicats et peut-être aussi les plus difficiles, qui existent dans *la pratique du blanchiment et de la teinture des matières premières*.

Suivant les diverses qualités des pailles et suivant leurs provenances, les modes de traitement diffèrent considérablement.

Les pailles de Chine ou du Japon, par exemple, subissent des traitements différents plus ou moins compliqués, à égalité de blanc obtenu; les prix de revient de ces traitements sont également plus ou moins élevés.

Les chapeaux de paille : *panamas*, *bankoks*, *tagals*, *manilles*, *bowens*, etc., blanchis en vrac, nécessitent, pour chaque qualité et chaque provenance, des traitements divers, que nous détaillerons dans les lignes suivantes.

S'il ne s'agissait que de blanchir la paille de façon à obtenir le blanc le plus pur, le problème serait relativement facile à résoudre. En essayant tour à tour les divers produits de blanchiment, *oxydants* et *réducteurs* plus ou moins actifs, qu'on trouve dans le commerce ou même dans la technique, on arriverait certainement à l'obtention du résultat. Malheureusement, il arriverait aussi, qu'après ces traitements plus ou moins énergiques, les matières seraient plus ou moins détériorées et non employables, quoique blanches. Le problème consiste donc à faire un choix judicieux des agents de blanchiment connus, n'ayant aucune action sur les *lignines* contenues dans les pailles ou sur les matières ligno-cellulosiques, de façon à ne pas les désagréger. Si, par économie, on se voit obligé de recourir à un agent de blanchiment trop actif pour ces matières, il faudra tout au moins étudier les conditions d'action de cet agent, de façon à rester dans les limites prévues commercialement, permettant l'emploi de la matière blanchie. Parmi les *agents de blanchiment* connus, nous pouvons citer les suivants, pouvant être employés dans le blanchiment des pailles, des plantes vertes à stériliser, du jute, du chanvre, du phormium, etc. :

1° *Chlore et chlorures décolorants :* le *chlore* gazeux, le chlore liquide et les *chlorures décolorants* (chlorures de chaux et de soude et leurs substituts : *chloroçone*, *essence de Boulogne*, etc.); 2° le *brome* gazeux et l'eau de brome ; 3° l'*oçone* ; 4° l'*eau oxygénée* et tous les composés pouvant la donner : bioxyde de baryum : *peroxydes alcalins* (peroxyde de sodium) ; *perborates alcalins* (perborate de sodium) ; *percarbonates*, *persulfates*, etc.; 5° chromates et perchromates ; *manganates* et *permanganates*, etc. Tous ces COMPOSÉS OXYDANTS peuvent d'ailleurs, suivant les cas, être employés à l'état alcalin ou à l'état acide ; il suffit très simplement d'alcaliniser ou d'acidifier les solutions requises devant agir.

On emploie, d'autre part, maintenant, pour le blanchiment des matières ligneuses, un grand nombre d'AGENTS RÉDUCTEURS servant à préparer les pailles à blanchir, ou à les finir. Ces agents réducteurs poussent le blanc à obtenir un peu plus loin, sans commettre de dégâts.

En général, leur action est très douce, soit pour

l'action blanchissante ou l'action désagrégeante : ils n'agissent que très lentement. Citons : l'*acide sulfureux* ; les sulfites et *bisulfites alcalins* et alcalino-terreux (bisulfite de soude et bisulfite de chaux). Les *hydrosulfites alcalins*, qu'on peut préparer électrolytiquement ou à l'aide du bisulfite de soude et de la poudre de zinc, ou mieux qu'on peut se procurer dans le commerce sous les noms de *blankit* ou *hydrosulfite concentré neutre B. A. S. F.* (Badische Anilin und Soda Fabrik).

Tous les hydrosulfites commerciaux connus, tels que *la décroline* (B. A. S. F.), *les rongalites*, hydralite, etc. (1), peuvent être employés. Les réducteurs organiques, tels que la formaldéhyde, les hydrosulfites-formaldéhyde, *l'acide oxalique*, *les oxalates alcalins*, etc., sont aussi utilisés.

D'une façon générale, ces agents sont employés ou peuvent être employés pour le blanchiment des pailles ou des matières ligneuses analogues ; il suffit de les faire agir judicieusement pour conserver les qualités de ces matières.

Après blanchiment, le brillant et le nacré des pailles de Chine et du Japon doivent être conservés et même rehaussés, si possible ; les chapeaux : *panamas*, *bankoks*, *bowens*, etc., doivent être d'un blanc éclatant. Les fibres ou tissus de jute doivent ressortir aussi blancs et aussi brillants que les fibres ou tissus de lin.

Il est sous-entendu que l'altération résultant de ces traitements ne doit pas être poussée au delà d'une certaine limite requise dans le commerce ; il y a forcément une légère altération dans la ténacité, mais il existe une limite admise. Les qualités importantes à conserver sont surtout *le brillant*, *la souplesse* et *la régularité* dans le blanc mat ou le blanc azuré.

Le prix de revient ne doit pas être trop élevé.

Au point de vue de la teinture, les mêmes observations persistent : on doit obtenir des pailles *bien tranchées*, c'est-à-dire pénétrées et régulières. Le brillant et la souplesse ne doivent pas être altérés ; les noirs, surtout, ne doivent pas avoir le ton bronzé, qu'on remarque quelquefois.

Le choix de la matière colorante appropriée à telle ou telle qualité de paille est d'une grande importance, ainsi que la méthode de teinture employée. En général, les pailles sont teintes avec des colorants à l'acide ou avec des colorants basiques ; quelquefois, on emploie certains colorants directs pour coton, mais les nuances sont plus difficiles à trancher et l'échantillonnage est plus laborieux. On teint sur bain d'acide acétique ou même de bisulfate de soude. Pour l'obtention de nuances régulières, il faut entrer la paille dans le bain légèrement acide à 30-35° C., ne contenant pas encore le colorant. On ajoute celui-ci peu à peu, en levant et immergeant les pailles chaque fois et élevant la température jusqu'au bouillon. On arrive ainsi à l'échantillonnage. Il faut éviter, autant que possible, le mélange de colorants ne tirant pas de façon semblable, car on risque un mauvais unisson. Pour les nuances fraîches et claires, il faudra donner auparavant un léger blanchiment ; les nuances foncées et noires peuvent être produites directement sur les pailles brutes. — Le jute et les matières ligneuses se teignent par les mêmes méthodes (1).

Les matières ligneuses à blanchir ou à teindre peuvent être classées dans l'ordre suivant : les pailles ordinaires, les pailles de bois, les copeaux, les fibres de bois, les pâtes de bois, les plantes vertes, etc., et toutes les matières cellulosiques ligneuses qui subissent à peu près les mêmes traitements au point de vue du blanchiment. Certaines pailles et certaines plantes vertes, encore à l'état de végétal naturel, sont soumises au blanchiment, avec leurs feuilles mêmes, et teintes ensuite. Le commerce vend ces plantes naturelles teintes, sous le nom de *plantes stérilisées*, pour l'ornement. Les opérations de blanchiment et de teinture exigent un soin particulier, de façon à ne pas détériorer certaines plantes fragiles. On blanchit également des nattes tressées, des pailles en vrac et aussi des amandes comestibles. La diversité des matières à traiter nécessite forcément un emploi différent et judicieux des agents de décoloration.

Technique du blanchiment des tresses de Chine et du Japon. — La grande industrie, ou plutôt le grand commerce des pailles, exige surtout le blanchiment des *tresses de Chine* et des *tresses du Japon*.

Les pailles de Chine servent à confectionner la majorité des chapeaux de paille classiques, livrés à la consommation ; elles arrivent directement d'Extrême-Orient, tressées par les Chinois et réunies sous forme de petites bottelettes appelées *mottled*. On procède à leur blanchiment en vrac, avant de les livrer aux fabricants ou confectionneurs de chapeaux. On peut les teindre également, mais la vente se fait surtout en blanc pour la confection des chapeaux dits *canotiers*.

Il existe dans le commerce plusieurs qualités de *tresses de Chine*. Suivant la régularité du tressage, l'uniformité de la paille, son brillant, son homogénéité, sa blancheur, etc., la qualité est plus ou moins bonne. Le procédé de blanchiment employé peut, dans une certaine mesure, rehausser la qualité des tresses, en leur donnant plus de brillant et surtout en faisant disparaître les *bûches* (2) qui se trouvent dans les qualités ordinaires.

Avant de soumettre les *mottled* de tresses de Chine aux opérations du blanchiment, on les met en corde (opération analogue à celle du *pantage* dans le blanchiment des écheveaux).

Les tresses de Chine sont de dimensions diverses. Les petites tresses, de 3 à 5 millimètres (de large), fournissent des *mottled* ayant quelquefois 40 à 50 centimètres de longueur. Les grosses tresses ont 8 à 10 centimètres de largeur et les *mottled* formées ont environ 50 à 60 centimètres

(1) *La Chimie industrielle moderne*, p. 233.

(1) *La Grande Industrie tinctoriale*, pp. 801-844.

(2) Terme pratique sous lequel on désigne certaines parties ou irrégularités de la paille plus foncées et quelquefois brunes, très difficiles à faire disparaître par le blanchiment.

de long. Le poids des *mottled* varie de 150 à 300 grammes environ.

Les pailles du Japon arrivent également toutes tressées ; elles sont plus grosses, plus brillantes et plus blanches ; elles contiennent moins de *bûches* que les pailles de Chine et sont plus faciles à blanchir. On les reçoit également sous forme de *mottled* représentant un poids ou une longueur donnés.

La largeur des tresses peut varier de 10 à 20 millimètres. Ces pailles servent également à la confection des chapeaux de toutes sortes et aussi des *canotiers fantaisie* ; on peut aussi les teindre, mais la vente en blanc est supérieure.

Le traitement des pailles du Japon est moins énergique que celui des pailles de Chine ; la résistance et la solidité de ces dernières sont d'ailleurs supérieures.

Tandis que les pailles du Japon sont douces, flexibles et relativement fragiles, les pailles de Chine sont nerveuses, élastiques et solides. Le brillant et le nacré des pailles du Japon sont supérieurs, et, pour conserver ces qualités, il est nécessaire de leur faire subir des traitements plus ménagés. On arrive néanmoins, à égalité de traitement, à obtenir un blanc plus poussé et plus pur sur la paille du Japon. La paille de Chine est plus difficile à traiter (1).

1° Blanchiment des tresses de Chine.

Ce blanchiment s'opère à l'aide de traitements divers et ménagés, avec l'eau oxygénée, l'acide sulfureux, le bisulfite de soude et l'hydrosulfite de soude (blankit).

Suivant les qualités de blanc à obtenir, le traitement peut différer, surtout en raison du prix de revient, qui ne doit pas dépasser le prix de vente (100 francs les 100 kilogrammes environ).

Nous donnerons ci-dessous une méthode-type générale pour *blanc ordinaire* et une méthode-type pour *grand blanc*, avec variantes pouvant s'appliquer comme modifications aux méthodes générales citées.

Remarque. — Dans toutes ces méthodes, il faut employer de *l'eau douce épurée et filtrée.* C'est un point capital, sur lequel on ne saurait trop insister. Bien souvent, on remarque sur les pailles séchées, sortant du blanchiment, une poussière blanche, qui obstrue le brillant ou le nacré et donne un aspect très mauvais à la marchandise (celle-ci est poudreuse et semble avoir été conservée en magasin pendant un temps très long, elle paraît sale). Ce fait provient souvent des eaux employées, mal épurées, contenant encore de la chaux précipitable par l'acide oxalique ou par les oxalates alcalins employés dans les opérations du blanchiment. Il est de toute nécessité, pour une usine non située auprès de sources d'eau limpides et de faible degré hydrotimétrique, d'installer des épurations et des filtres bien conditionnés, pouvant donner une eau très limpide, ne marquant environ que 3° hydrotimétriques (1).

Méthode pour blanc ordinaire. Méthode générale.

Les produits de décoloration employés dans cette méthode sont surtout :

1° Le bisulfite de soude ou le bisulfite d'ammoniaque;

2° L'eau oxygénée *préparée spécialement*;

3° *L'acide oxalique* et les oxalates alcalins;

4° Le carbonate de soude en solution très étendue ;

5° L'anhydride ou *gaz sulfureux*, obtenu en brûlant du soufre dans des marmites, comme cela se pratique habituellement dans les *soufroirs*.

1° Traitement au bisulfite.

Le *bisulfite de soude* employé est celui du commerce, marquant 30 à 35° B. Il sert, étendu d'eau, à préparer les pailles devant subir ensuite, après séchage ou après lavage, l'action de l'eau oxygénée.

On trempe les pailles brutes dans un bain préparé avec de l'eau douce, contenant 1 litre de bisulfite de soude du commerce à 35° B. par 10 litres d'eau. Les *mottled* sont disposées et entassées régulièrement dans une cuve en bois, pouvant être chauffée par un serpentin en plomb circulant autour des parois de la cuve. On peut chauffer jusqu'à la température de 70° C., mais il vaut mieux, d'une façon générale, toujours opérer à aussi basse température que possible, de façon à conserver le brillant des pailles. On a remarqué que les opérations conduites à basse température, presque à froid (30-40° C. environ au maximum), donnaient des résultats supérieurs, au point de vue de la qualité du brillant, de la souplesse et de la fraîcheur des blancs. Malheureusement, dans ce cas, la durée des opérations est augmentée considérablement. Cela exige un matériel beaucoup plus important et un capital en rapport. Les pailles, traitées au bisulfite et bien imprégnées, sont mises à sécher ; quelquefois on les lave à l'eau douce avant de les sécher. On les soumet ensuite à l'action de l'eau oxygénée.

2° Traitement en eau oxygénée, à l'air libre.

L'*eau oxygénée* doit être préparée spécialement ; elle ne doit pas être trop stable ni trop facilement décomposable ; elle doit seulement, en présence des tresses de paille, se décomposer doucement, au fur et à mesure de son action blanchissante, et aux températures adoptées dans la méthode du blanchiment.

D'autre part, l'eau oxygénée employée doit con-

(1) La maison *C. Lye & Sons*, à Luton (Angleterre), fournit un des plus beaux blancs sur paille du Japon et tresses de bois.

(1) Voir *la Grande Industrie tinctoriale*, pp. 3 à 15. Épuration et filtration des eaux industrielles.

tenir le même volume d'oxygène après l'opération de blanchiment, que celui contenu avant son action.

La perte en eau oxygénée, calculée par 100 kilogrammes de *mottled* traitées, doit être environ de 150 à 200 kilogrammes. On suppose, et la pratique de cette industrie le démontre, que 100 kilogrammes de tresses de pailles exigent environ une consommation de 175 kilogrammes d'eau oxygénée, au volume d'oxygène requis, pour obtenir un beau blanc.

On emploie, en général, de l'eau oxygénée à 4 ou à 6 *volumes*. Les anciens bains servent donc constamment et sont remis au même volume d'eau par addition de la quantité d'eau oxygénée enlevée par 100 kilogrammes de tresses. Les cuves de blanchiment sont en ciment; elles contiennent environ 2.000 litres d'eau oxygénée, pouvant traiter 200 kilogrammes de tresses ou plus, suivant leur densité. Elles peuvent être chauffées à l'aide d'un serpentin de plomb, dans lequel circule la vapeur, de façon à obtenir la température la plus uniforme possible dans toute la masse du liquide, et non plus élevée en quelques points.

Si, par suite de la circulation de vapeur, la température s'élevait trop rapidement aux points de contact avec le serpentin, la décomposition de l'eau oxygénée en ces points serait trop rapide et on éprouverait une perte d'oxygène inutile. Il est nécessaire que l'agencement du chauffage dans les cuves soit méthodique : les serpentins doivent circuler autour des cuves et l'admission de la vapeur doit s'effectuer par le bas, de préférence.

L'opération du blanchiment doit se conduire aux températures les plus basses possibles, de façon à ne pas attaquer le brillant et le nacré des pailles. Si on peut préparer une eau oxygénée se décomposant lentement, *en présence des pailles*, à la température minimum de 30° C., une opération bien conduite à cette température donnera toujours un résultat supérieur. On arrive même à faire agir l'eau oxygénée à froid, mais plus la température est basse, plus la durée d'action est longue. Une bonne opération doit être conduite lentement : il faut en moyenne quatre à cinq jours à basse température pour obtenir une action efficace de l'eau oxygénée. En opérant aux températures de 60° à 70° C., l'action est évidemment plus vive; on peut terminer cette *phase* de l'opération (en eau oxygénée) en deux jours de vingt-quatre heures, mais le nacré des pailles est moins conservé ; il est légèrement altéré.

D'autre part, lorsque la température est trop élevée, on perd une plus grande proportion d'eau oxygénée, par suite de l'évaporation. Il est vrai que l'eau restant dans la cuve titre toujours le même volume d'oxygène, mais il faut ajouter à chaque passe, par 100 kilogrammes de tresse, une quantité d'eau neuve plus forte, pour ramener au nombre de litres primitif et pouvoir recommencer une autre opération. Pour la conduite de la température dans cette opération, l'ouvrier se règle sur *la quantité de petites bulles gazeuses d'oxygène* « qui viennent crever à la surface du bain ». Lorsque le dégagement est trop violent, c'est que la température est trop élevée ; lorsqu'il est presque nul, la température est trop basse et il faut ouvrir légèrement la vapeur, jusqu'à ce qu'on observe un léger et régulier dégagement des petites bulles. Des thermomètres, plongés à divers endroits dans le bain, servent aussi à guider l'opérateur. L'eau oxygénée du commerce, trop acide et trop stable, ne donne pas de bons résultats comme blanchiment ; il est de toute nécessité, pour l'industriel qui désire travailler judicieusement, de préparer l'eau oxygénée à employer, dans son atelier ; ceci, d'autant plus qu'il n'est pas nécessaire de préparer une eau oxygénée contenant 12 volumes d'oxygène, comme le produit commercial. On emploie généralement de l'eau à 4 ou 6 volumes, plus économique et plus facile à obtenir.

On prépare cette eau dans des cuves en bois munies d'agitateurs mécaniques et d'une contenance de 2.000 à 3.000 litres.

On introduit les quantités d'acides chlorhydrique et sulfurique nécessaires, dans le volume d'*eau douce* requis, puis on ajoute peu à peu le poids correspondant de *bioxyde de baryum* devant saturer la totalité de l'acide (1).

On peut aussi préparer de l'eau oxygénée à volume faible, à l'aide du *peroxyde de sodium*.

Nous avons indiqué, dans notre ouvrage : *la Chimie industrielle moderne* (pp. 98-117), les propriétés et la fabrication industrielle de l'eau oxygénée, à l'aide du *bioxyde de baryum* ou du *peroxyde de sodium* ; d'après les données pratiques publiées, il faut environ 200 kilogrammes de bioxyde de baryum à 90 p. 100 BaO^2 pour obtenir 1.000 litres d'eau oxygénée à 12 volumes industriel.

Le titrage de l'oxygène contenu dans le bioxyde de baryum commercial et dans l'eau oxygénée s'opère à l'aide d'une liqueur titrée de permanganate de potassium (2). Le titrage de l'acidité de l'eau oxygénée s'opère à l'aide d'une liqueur normale de soude, avec indicateur à la phénol-phtaléine.

Pour obtenir une eau oxygénée exempte de produits métalliques en solution, ce qui détruirait sa stabilité, on ajoute, à la fin de l'opération, environ 0,25 p. 100 d'une solution sirupeuse d'acide phosphorique pur, qui précipite le fer, le cuivre, le manganèse, etc.

On élimine la petite quantité d'acide libre par du bioxyde de baryum hydraté, l'eau de baryte ou par le peroxyde de sodium, ajoutés avec précaution.

On ajoute alors, goutte à goutte, de l'acide sulfurique à 10-12 p. 100 et une solution de sulfate de soude cristallisé pur, qui précipite complètement la baryte pouvant rester en solution. On laisse déposer, on filtre le liquide au filtre-presse, et l'eau oxygénée claire peut être employée après neutralisation finale avec un peu de peroxyde de sodium.

(1) Voir *la Chimie industrielle moderne*. Fabrication de l'eau oxygénée.

(2) Le titrage peut être industriel ou normal.

Cette dernière neutralisation s'effectue au moment de l'emploi, car, pour conserver la stabilité de l'eau oxygénée, un certain degré d'acidité est à conserver.

Lorsqu'on doit garder l'eau oxygénée un certain temps avant de l'employer, il faut éliminer les impuretés provenant des produits employés dans sa fabrication ; ce sont : des traces d'acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, fluosilicique, etc. ; de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, de la baryte, du fer, etc.

Ces impuretés la rendent très altérable. Pour éviter sa décomposition, on l'additionne généralement d'une petite quantité d'acide en excès ; on peut employer l'acide sulfurique, qu'on neutralise avec le peroxyde de sodium au moment de s'en servir ; mais, dans le blanchiment des pailles, il est préférable d'employer un peu d'acide oxalique, qui précipite finalement toutes les impuretés et peut se neutraliser avec le peroxyde de sodium. D'autre part, l'acide oxalique ne durcit pas et n'altère pas le brillant des pailles ; il règle bien la décomposition de l'eau oxygénée en présence de celles-ci (1).

L'eau oxygénée commerciale à 4 p. 100 est complètement sans action sur la cellulose, même à la température de 70° C. ; il n'y a donc aucune crainte à avoir pour l'altération des pailles ; les lignines seules sont attaquées et se dissolvent peu à peu en colorant les bains en jaune pâle.

Lorsque les bains sont trop colorés, on les renouvelle : ce fait arrive à chaque campagne de blanchiment, car on ne pourrait pas conserver ces bains pendant la morte-saison, qui dure environ trois mois (de juillet à octobre).

A chaque passe, les bains d'eau oxygénée s'enrichissent donc en matières ligneuses, et l'acidité augmente. Il faut, après avoir nourri les vieux bains avec la quantité d'eau oxygénée neuve nécessaire, titrer cette acidité et la ramener au degré primitif pour recommencer une nouvelle opération. On opère ce titrage avec une liqueur de soude normale ou demi-normale, avec indicateur à la phénol-phtaléine, et on calcule la quantité de peroxyde de sodium à ajouter dans le volume total du bain, pour ramener l'acidité au degré normal primitif.

On ajoute le poids calculé de peroxyde de sodium, peu à peu, en agitant ; la coloration jaune pâle disparaît sensiblement. Lorsque tout le peroxyde est ajouté, on essaye de nouveau l'acidité pour bien s'assurer que le degré est exact, et on commence la nouvelle opération en disposant les *mottled* neuves à blanchir dans la cuve en ciment. On les entasse régulièrement, on les cale à l'aide de madriers bien coinçés et on fait arriver le bain titré, de façon à recouvrir les pailles de 5 à 10 centimètres environ. On chauffe alors doucement avec le serpentin de vapeur, jusqu'à la température requise et jusqu'à l'apparition régulière des bulles d'oxygène.

L'opération peut durer environ deux à quatre jours, suivant la température et suivant, par conséquent, le degré d'acidité des bains.

Les bains presque neutres agissent à basse température, mais, au fur et à mesure de leur action, les fibres ligneuses abandonnent dans le bain des matières pectiques acides, qui augmentent peu à peu leur acidité ; il faut, par suite, augmenter la température pour pouvoir continuer l'action de l'eau oxygénée. Plus un bain devient acide, plus la température doit être augmentée si on veut continuer son action. Il arriverait autrement, que cette action cesserait, pour une acidité déterminée obtenue, si la température ne venait en aide. Comme il serait très difficile de régler à chaque instant l'acidité des bains au fur et à mesure de leur action, car il faudrait vider et remplir constamment les cuves pour pouvoir neutraliser l'acide développé avec le peroxyde de sodium, ce travail deviendrait impossible et impraticable ; on préfère remédier à cet état de choses par l'augmentation de la température, plus facile à régler.

Dans une opération bien conduite, on introduit, par exemple, un bain d'eau oxygénée titrant 4 volumes d'oxygène et presque neutre (1 centimètre cube de soude N/10 pour 10 centimètres cubes d'eau oxygénée). On commence l'action à 30° C. et on augmente progressivement la température, en se réglant sur le dégagement régulier des bulles d'oxygène et sur des titrages acidimétriques effectués régulièrement.

Le tableau suivant peut fournir un exemple d'opération ayant duré quatre jours.

Degré d'acidité en cmc. de soude normale à N/10 pour 10 cmc. d'eau oxygénée.	Titrages.	Températures.
—	—	—
1 cmc. NaOH N/10	1er titrage	30° C.
2 cmc.	2e après 6 h. d'action	35° C.
3 cmc.	3e — 12 h. —	40° C.
4 cmc.	4e — 18 h. —	45° C.
5 cmc. . .	5e — 24 h. —	50° C.
6 cmc.	6e — 30 h. —	55° C.
7 cmc.	7e — 36 h. —	60° C.
8 cmc.	8e — 42 h. —	65° C.
9 cmc.	9e — 48 h. —	70° C.

Généralement, lorsque l'acidité atteint 7 centimètres cubes à 8 centimètres cubes de liqueur décinormale de soude, l'augmentation d'acidité cesse, si bien qu'à ce moment on peut supposer que tous les acides pectiques et ligneux contenus dans les pailles sont tombés. On remarque, en effet, dans les titrages suivants, que l'acidité n'augmente plus ; le dégagement des bulles est généralement régulier en maintenant la température entre 60° C. et 70° C. On peut à ce moment, c'est-à-dire après quarante-huit heures de trempage, retirer les pailles. Pour obtenir un blanc plus poussé, il est cependant nécessaire de les laisser tremper un jour de plus ; l'action se continue sensiblement, moins vivement, il est vrai, que pendant les deux premiers jours, mais d'une façon suffisamment appréciable, qu'on peut évaluer facilement par comparaison lorsque les pailles sont terminées.

Ce procédé exige, comme on le voit, une sur-

(1) Voir *la Chimie industrielle moderne*. pp. 109-111 Titrages de l'eau oxygénée.

veillance de tous les instants ; d'autre part, on doit atteindre des températures de 60° C. à 70° C., peu favorables à la conservation d'un beau brillant ou d'un beau nacré. Néanmoins, pour des articles ordinaires, le blanc obtenu est suffisant.

Dans beaucoup de cas, le traitement primitif au bisulfite de soude fait tomber la majorité des acides ligneux et pectiques dans ce bain, de sorte qu'il n'en reste presque plus dans les pailles, et le bain d'eau oxygénée se colore moins et s'acidifie moins. On peut également effectuer le traitement à plus basse température.

En remplaçant le bisulfite de soude par le bisulfite d'ammoniaque, l'opération se conduit encore mieux, et l'acidité des bains d'eau oxygénée se développe moins. D'autre part, le traitement au bisulfite d'ammoniaque peut s'opérer à plus basse température que celui au bisulfite de soude, ce qui constitue un grand avantage pour la conservation du brillant.

Traitement des pailles sous pression avec l'eau oxygénée. — Nous venons de détailler la méthode de traitement des pailles en eau oxygénée, à l'air libre, et avons remarqué que le dégagement régulier des bulles d'oxygène guidait en quelque sorte l'ouvrier pour la conduite de l'opération. Ce dégagement d'oxygène peut être évité, en traitant les pailles sous pression.

On doit auparavant effectuer quelques essais à l'air libre, pour bien déterminer les conditions de température et de temps nécessaires. Lorsque la marche à air libre est établie rigoureusement, on peut travailler exactement dans les mêmes conditions sous pression, c'est-à-dire dans des cuves autoclaves hermétiquement closes.

Ces cuves sont en tôle, garnies de plomb intérieurement. Un cloisonnement intérieur en bois évite le contact des tresses avec le métal. Le serpentin de chauffe, en plomb, est situé dans la double paroi formée par la tôle plombée et le cloisonnement en bois. On dispose donc les *mottled* dans l'autoclave, qu'on ferme à l'aide d'un couvercle. Des thermomètres, plongeant dans le bain à diverses hauteurs, permettent de régler la température à chaque instant. On règle celle-ci exactement comme nous l'avons indiqué précédemment, c'est-à-dire en fonction du temps, en l'élevant au fur et à mesure, pour contrebalancer l'acidité du bain, qui pourrait, en augmentant, nuire à son action.

L'opération sous pression se conduit, d'ailleurs, exactement comme celle à air libre.

Par ce traitement, l'action de l'oxygène est plus efficace et plus rapide.

Le blanchiment peut se terminer en quarante-huit heures, et la perte en eau oxygénée, ou plutôt en oxygène, est plus faible.

On laisse refroidir avant d'enlever le couvercle; on constate au manomètre que la pression baisse à mesure du refroidissement, et on peut, vers 25° C., ouvrir l'autoclave et sortir les tresses. Le bain d'eau oxygénée a conservé sa teneur en oxygène ; on vérifie par un titrage et on renforce, le cas échéant, avec de l'eau oxygénée neuve plus riche, de façon à ramener cet ancien bain à sa teneur primitive. On procède ensuite comme d'habitude à une nouvelle opération.

3° Traitement au gaz sulfureux. — Soufrage.

Les pailles, au sortir de l'eau oxygénée, sont passées en bains d'acide oxalique et quelquefois séchées de suite ; d'autres fois, elles sont rincées à l'eau douce, puis dans un très léger bain de carbonate de soude à 0°,5 B. environ. On les passe alors au *soufroir*.

Le bain léger de carbonate de soude donne un ton jaune, qui disparaît dans la suite, sous l'action de l'acide sulfureux.

Soufrage. — Cette opération s'exécute exactement comme pour le soufrage des laines (1).

Les *mottled* sont étendues sur des perches en bois, qu'on dispose dans le soufroir, comme dans un étendage. Ce soufroir consiste en une chambre en maçonnerie hermétiquement close à l'aide de portes bien agencées.

On brûle une certaine quantité de soufre dans des marmites en fonte, et l'acide sulfureux dégagé agit sur les pailles pour les décolorer. Cette action de l'acide sulfureux pousse plus loin le blanchiment. Il faut éviter naturellement de soufrer directement les pailles à la sortie du bain d'eau oxygénée, sans les avoir passées préalablement dans le léger bain de carbonate de soude, car il se formerait de l'acide sulfurique, *par suite de l'oxydation de l'acide sulfureux*, au contact des pailles. Cet acide sulfurique, au séchage, brûlerait fatalement les tresses. Quelques accidents de ce genre arrivent fréquemment lorsqu'on ne prend pas la précaution d'enlever l'eau oxygénée complètement à la sortie de ce bain.

Remarque. — On peut, comme certitude, passer les tresses auparavant dans un bain d'acide oxalique ou d'oxalate de potasse. On procède de la façon suivante :

Les tresses, égouttées sur bain d'eau oxygénée, sont disposées, dans des cuves spéciales en ciment, dans un bain d'acide oxalique ou d'oxalate de potasse à 5 grammes par litre. On les laisse, pendant un jour ou deux, sous cette action, à la température de 30 à 60° C. environ [il est quelquefois préférable de travailler à température basse (30° C.), toujours en raison de la conservation du brillant].

On remarque déjà, après l'action de ce bain d'acide oxalique, une grande amélioration dans la pureté du blanc. La décoloration est poussée plus loin et la fraîcheur du blanc apparaît.

Le bain d'acide oxalique peut être donné, de suite après le bain d'eau oxygénée, sur les tresses encore humides ou séchées. On peut aussi le donner après le bain de carbonate de soude, à volonté.

Qu'il soit effectué dans un ordre ou dans l'autre,

(1) Voir *la Grande Industrie tinctoriale*. Blanchiment de la laine.

son but principal est de pousser la décoloration plus loin et aussi de faire disparaître les traces d'oxygène que pourraient encore contenir les pailles.

On évite ainsi sûrement, lors du soufrage, la formation d'acide sulfurique sur les tresses et, par suite, leur détérioration.

Après soufrage, les portes du soufroir sont ouvertes, on laisse quelque temps l'aération se faire, et on sort les tresses avec leurs perches; on les étend à l'air, sous des hangars couverts, et on les laisse sécher naturellement à l'air, si le temps le permet. Autrement, on les étend ensuite dans un séchoir, à la température de 35 à 45° C.

Les pailles sèches sont enlevées, mises en bottes et expédiées. Leur aspect est blanc crème, lorsqu'elles ne sont pas azurées ; mais, en général, le blanc azuré est plus demandé, et elles ont alors un aspect blanc azuré assez pur.

Azurage. — Pour obtenir le *blanc azuré*, le procédé est le même ; il suffit d'ajouter, dans le bain d'eau oxygénée, une petite proportion d'une dissolution bien limpide de bleu méthylène pur. Cette proportion varie suivant le degré d'azur qu'on désire obtenir, et il faut le déterminer par expérience.

D'autres colorants peuvent encore servir, citons : le bleu de Nil ; le bleu glacier; le bleu cétoglaucine ; le bleu cétocyanine; le bleu pur en cristaux, etc., et, en général, les colorants basiques vifs.

On peut choisir les bleus tirant sur le violet ou ceux tirant sur le bleu franc, suivant le ton de l'azur demandé.

Ce colorant, introduit dans le bain d'eau oxygénée, reste inaltéré ; il se répartit uniformément et d'une façon très égale sur les pailles. La coloration azurée persiste ensuite, malgré la série des opérations suivantes (bains d'acide oxalique et de carbonate de soude et soufrage). Finalement, le ton de la paille ressort parfaitement azuré.

Ces quelques détails donnés, réunissons succinctement la suite des opérations et le prix de revient de cette méthode générale ordinaire : cela fixera en quelques lignes la marche à suivre.

Prix de revient des opérations.

1° *Trempage en bain de bisulfite de soude ou, mieux, de bisulfite d'ammoniaque*, pendant un jour ou deux, à la température moyenne de 40° C.

Bisulfite de soude, température 60° C. environ.

Bisulfite d'ammoniaque, température 36° C. environ.

Un kilogramme de bisulfite de soude à 35° B. pour 10 kilogrammes d'eau.

Prix du bisulfite pour 100 kilogrammes de paille, 5 francs.

Séchage, ou lavage et séchage.

Main-d'œuvre pour 100 kilogrammes de paille, 5 francs.

2° *Trempage en bain d'eau oxygénée à 4 volumes ou 6 volumes d'oxygène.* Bain aussi neutre que possible et préparé spécialement suivant les indications ci-dessus détaillées.

Température variant de 30° C. à 60° C. environ.

Durée du trempage, deux ou quatre jours.

Opération à l'air libre ou sous pression.

Prix de l'eau oxygénée pour 100 kilogrammes de paille (4 volumes d'oxygène), 200 litres, 10 francs.

Séchage ou lavage sans séchage.

Main-d'œuvre, 5 francs.

3° *Trempage en bain d'acide oxalique ou d'oxalate de potasse* à 2 ou 5 grammes par litre, pendant un jour environ, à la température de 40 à 60° C. variable.

Prix de l'acide oxalique pour 100 kilogrammes de paille, 5 kilogrammes, 5 francs.

4° *Passage en eau carbonatée faible* (bain très peu alcalin).

Main-d'œuvre et carbonate de soude, 5 francs.

5° *Étendage au soufroir et soufrage.*

Étendage à l'air et séchage.

Main-d'œuvre et soufre, 5 francs.

Remarque. — Comme nous l'avons indiqué, les opérations 3 et 4 peuvent être interverties; on peut donner le bain oxalique avant ou après le bain carbonaté.

Pour les blancs azurés, on ajoute le colorant en proportions faibles déterminées dans le bain d'eau oxygénée. En comptant les frais généraux et l'amortissement du matériel, le prix de revient des 100 kilogrammes de paille en blanc mat ou azuré est de 50 à 55 francs.

Méthode pour grand blanc.
Méthode générale.

Cette méthode diffère surtout de la précédente par l'emploi du *blankit* ou *hydrosulfite* concentré *B. A. S. F.*

On combine alternativement l'action de l'eau oxygénée et celle de l'hydrosulfite.

L'eau oxygénée donne une certaine décoloration, qu'il est souvent impossible de dépasser; l'hydrosulfite *B. A. S. F.* ou blankit pousse cette décoloration plus loin, sans cependant altérer le brillant, si les opérations sont bien conduites.

Citons, comme exemple, la marche suivante et le prix de revient par 100 kilogrammes de paille :

1° *Passage en bisulfite d'ammoniaque* comme dans la méthode précédente.

Séchage, ou lavage et séchage.

Prix de revient avec main-d'œuvre pour 100 kilogrammes de paille, 15 francs.

2° *Passage en eau oxygénée à 6 volumes d'oxygène*, comme dans la méthode précédente, avec ou sans colorant pour azurage, séchage ou lavage sans séchage.

Prix de revient avec main-d'œuvre pour 100 kilogrammes de paille, 20 francs.

3° *Passage en bain d'acide oxalique comme précédemment* et lavage à fond.

Prix de revient pour 100 kilogrammes de paille, 10 francs.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Noir Vigoureux solide B et T (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech.*, *n*os 66 *et* 67.)

Fixés avec les mordants de chrome, ces deux colorants fournissent des laques solides à la lumière et répondant aux exigences courantes des tissus lourds pour confection, quant à la résistance au foulon et au décatissage.

La marque *B* est *noir bleuté* et la marque *T noir-noir*. Tous deux sont en poudre, se dissolvant bien dans l'eau chaude, en présence d'un acide organique (acétique, tartrique, citrique ou oxalique).

Pour nuances corsées, on imprimera avec :

Faire dissoudre :		
Colorant	500	grammes dans
Eau chaude	5.400	—
Et ajouter :		
Acide acétique 8° B	500	—
Acide oxalique	400	—
British gum	2.500	—
Refroidir et ajouter :		
Fluorure de chrome	650	grammes
Chlorate de soude	50	—

Après l'impression, les peignés humides sont vaporisés une heure et demie à deux heures, sans pression, sortis, puis vaporisés une seconde fois, en même temps, savonnés, rincés à fond et séchés. Le chlorate a pour but de neutraliser l'action réductrice de la laine lors du vaporisage. Si on laisse une nuit avant de laver, les teintes sont plus soutenues.

Bleus au soufre B extra, D et R extra (*Actien-Gesell. für Anilin-Fabrikation*).

(*Ech.*, *n*os 68, 69 *et* 70.)

Ces colorants donnent, sur coton, en bain de sulfure, des bleus très solides, sans traitement après teinture : la nuance de la marque *R* est la plus pure. La bonne solubilité de ces colorants permet leur emploi dans la teinture en appareil.

Le *bleu D* est particulièrement solide au lavage et à la lumière. Comme les *bleus R extra* et *B extra*, il permet d'arriver à des nuances allant jusqu'au bleu foncé nourri.

Teinture. — On prend 20 parties d'eau pour 1 partie de coton et 10 p. 100 du colorant, pour un bleu moyen (7 p. 100 par la suite). Le sulfure correspond à 2 fois le poids du colorant (1 1/2 pour vieux bain). On prend 5 p. 100 de carbonate de soude (2 gr. 5 par litre d'eau) à ajouter au vieux bain. Le sulfate de soude varie de 10 à 30 grammes par litre de bain selon la nuance ; pour les tons très clairs, on le remplace par 1 gramme de savon par litre. Si le bain écume, on lui ajoute un peu d'huile pour rouge.

Le bain est monté en ajoutant, à 65° C., le carbonate de soude, puis le colorant dissous dans l'eau chaude avec le sulfure, puis le sulfate; on teint 1 heure à 50-60° C. Après teinture, on essore, lisse, laisse égoutter une demi-heure, rince, savonne et sèche.

Si on ne laisse pas égoutter après teinture, la nuance est plus verdâtre et plus claire, mais plus solide au lavage. Si on désire encore augmenter cette solidité, on passe, une demi-heure en acide acétique à 30 p. 100 (5 p. 100 ou 2 p. 100 d'acide formique à 90 p. 100).

Avec le *bleu D*, on peut teindre à 90° C., mais il est préférable, si l'on veut une nuance bien unie, de teindre seulement à 60° C.

Cyanine acide GFL (*Act. Gesel. für Anilin-Fabrik.*).

(*Ech.*, *n*° 71.)

Voir *R. G. M. C.*, mars 1910, p. 79.

Orangé métachrome 3 R double. Olive métachrome B (*Act. Gesel. für Anilin-Fabrik.*).

(*Ech.*, *n*os 72 *et* 73.)

L'*orangé métachrome* 3 *R double* a les propriétés de l'*orange métachrome R double*, mais sa nuance est plus rougeâtre. Le mode d'emploi est le même ; tenir compte, pour les quantités de mordant, que la concentration du colorant est double. Quant à l'*olive métachrome B*, il est caractérisé par une remarquable solidité à la lumière, les autres propriétés répondant aux exigences de la teinture solide de la laine.

La teinture s'effectue, comme celle des colorants de cette série, avec le mordant métachrome.

Nérol BL et 2 BL (*Act.-Gesel. für Anil.-Fabrik.*).

(*Ech.*, *n*os 74 *et* 75.)

L'avantage de ces nouvelles marques des *noirs nérol* est de ne pas être sensibles aux eaux calcaires et de fournir, comme les précédents noirs, sans traitement après teinture, des nuances solides au lavage.

Comme ton, le *nérol BL* se rapproche de la marque *B*, tout en étant plus fleuri. Le *nérol 2 BL* a la même nuance que le *nérol 2 B*.

Noir tolyle B, BB et BG (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech.*, *n*os 76 *et* 77.)

Ces trois noirs pour laine se teignent en bain acide, sans aucun développement subséquent. Comme propriétés, ils sont très solides à la lumière, à l'eau, au lavage et au foulon, ils résistent bien aux alcalis, à l'épaillage et au frottement; ils ne sont pas solides ni au décatissage ni au soufrage.

Pour teindre, on prend 10 p. 100 sulfate de soude et 2 à 3 p. 100 d'acide acétique. Après une demi-heure d'ébullition, on ajoute, à nouveau, 2 à 3 p. 100 d'acide acétique ou 1 p. 100 acide sulfurique et continue la teinture pendant 30 à 40 minutes.

Une eau calcaire modifie la nuance, on remédie à cet inconvénient par une addition, au bain de teinture, de 0,75 p. 100 de bichromate.

N° 52. — **Jaune helindone 3 GN** [*M.*].

N° 53. — **Jaune xylène lumière R** [*S.*].

N° 54. — **Sulforhodamine G** [*M.*] (1 0/0).

N° 55. — **Sulforhodamine B** [*M.*] (1 0/0).

N° 56. — **Vert dianile brillant G** [*M.*].

N° 57. — **Vert thional BB** [*S.*].

N° 58. — **Lanafuschine brillante SL** [*C.*].

N° 59. — **Écarlate solide dianile 4 BL** [*M.*].

N° 60. — **Bleu pur pour coton B** [*A.*] (2.5 0/0).

N° 61. — **Bleu pur pour coton R** [*A.*] (2.5 0/0).

N° 62. — **Indogène immédiat BCL** [*C.*].

N° 63. — **Indogène immédiat RCL** [*C.*].

N° 64. — **Cyanine acide BL** [*A.*] (4.5 0/0).

N° 65. — **Cyanine acide BFL** [*A.*] (4.5 0/0).

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 2 mars 1910.*

Rectification au procès-verbal du 2 février 1910. Page 79, 2e col., ligne 47, au lieu de *teint*, lire *ternit*.

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Em. Nœlting, Henri Schmid, Th. Baumann, E. Stalder, Ch. Jæglé, Martin Battegay, Ant. Lipp, Félix Weber, Edm. Bourcart, Ch. Weiss, Th. Stricker, Em. Lang, Aug. Romann, Aug. Thierry-Mieg, Félix Binder, Georges Wyss, Ferd. Oswald ; total : 18 membres.

M. Ant. Aurednicek, chimiste à l'Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Chlore. Fabrication électrolytique du chlore. Dispositif permettant d'empêcher la production d'oxygène dans l'appareil électrolyseur.* Pli cacheté Outhenin-Chalandre et Cie, n° 1054, du 28 septembre 1898. Rapport de M. G. Wyss. — Le rapporteur propose l'insertion de ce pli au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

2. *Enlevage sur bistre de manganèse au moyen de sulfocyanate de baryum, sodium ou potassium, suivi d'un passage en acide chlorhydrique.* Pli cacheté Frères Kœchlin, n° 1142, du 14 novembre 1899. — L'auteur, M. Romann, imprime une couleur se composant de 250 à 500 grammes de sulfocyanate de barium, sodium ou potassium, épaissi à la gomme, sur bistre de manganèse et passe au large en acide chlorhydrique à 5° B. pendant 20 minutes.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Bourcart.

3. *Enlevage gros-bleu d'indigo sur rouge de paranitraniline. Impression d'indigo et soude sur rouge fini plaqué en glucose.* Pli cacheté R. Starck, n° 1081, du 2 février 1899. — L'auteur plaque le tissu rouge uni de paranitraniline en glucose, sèche et imprime une couleur se composant d'indigo, soude caustique et dextrine. On vaporise une minute au Mather-Platt, lave et savonne.

L'examen de ce pli est renvoyé à Henri Schmid.

4. *Enlevage blanc au chlorate-prussiate sur bleu d'indoïne.* Pli cacheté R. Starck, n° 1081, du 2 février 1899. — L'auteur plaque le tissu écru au jigger en sumac, puis en émétique et teint en couleur d'indoïne, additionnée d'acide acétique ou alun, et ronge au chlorate-prussiate + acide citrique. L'enlevage détruit la couleur et blanchit en même temps le tissu à ces endroits.

5. *Colorants développés sur fibre par préparation du tissu en diazo combinés avec certains acides, tels que: acide chromique, tungstique, vanadique, ferrocyanhydrique, antimonique et passage ultérieur en β-naphtol.* Pli cacheté G. Kepburn, n° 1044, du 27 août 1898. — L'auteur a essayé de retourner le procédé pour la formation d'azoïques sur fibre, c'est-à-dire d'imprimer d'abord le diazo, puis de passer en β-naphtol. Les solutions de diazo épaissies ne supportant pas le séchage, l'auteur a imaginé de combiner les différents radicaux de diazonium avec de l'acide chromique. Il a obtenu des corps plus stables que le chlorhydrate de diazonium, mais d'une extrême explosivité. Puis il a essayé de remplacer le chromate par le prussiate, antimoniate, vanadate, tungstate. C'est le tungstate qui lui a donné le meilleur résultat.

Voici son mode d'opérer : On plaque le tissu en tungstate de soude, imprime le diazonium, sèche et passe en β-naphtol. On peut aussi fixer des colorants basiques en plaquant en tungstate de soude additionné d'émétique et en imprimant par-dessus le diazonium et le colorant basique. On vaporise et passe en β-naphtol. Pour obtenir un noir, il suffit d'imprimer un mélange de chlorhydrate et de chlorate de soude ; l'acide tungstique contribue à faciliter l'oxydation.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Stalder.

6. *Avivage du rouge turc sortant de teinture par un traitement de deux heures dans l'eau sous pression.* Pli cacheté n° 350, du 6 mai 1882. — M. Albert Scheurer a constaté, il y a quelque temps, que son pli cacheté sur l'avivage du rouge turc dans l'eau sous pression n'a pas été imprimé au Bulletin, après son ouverture, en séance, le 30 novembre 1892. Le comité avait voté l'impression de ce pli, mais la mention de ce vote ne se trouve pas au procès-verbal du comité de chimie du 14 décembre 1892. Au cours de cette même séance, M. Albert Scheurer avait demandé le dépôt aux archives d'un autre de ses plis, arrivé le même jour à l'examen du comité. Il se trouve que les deux plis ont été casés en même temps aux archives. M. Albert Scheurer demande au comité de décider, une seconde fois, l'impression de ce pli cacheté, en raison des applications industrielles auxquelles il a donné lieu et de l'importance qu'il offre au point de vue de la théorie de la formation du rouge turc et en général de la théorie de la teinture.

L'auteur demande que cette publication soit suivie d'un extrait du procès-verbal de la séance du 14 février 1883, au cours de laquelle il a annoncé sa découverte. — Adopté.

7. *Indigo. Teinture en (—) ne nécessitant pas d'installation spéciale et pouvant, pour les tissus, se faire au jigger.* Pli cacheté M. E. Justin-Mueller, n° 1550, du 7 juillet 1905. — L'auteur a trouvé qu'en ayant recours à une cuve à l'hydrosulfite limpide, on pouvait, en opérant entre 60 et 80° avec addition de sel marin, se dispenser de l'emploi encombrant des cuves d'indigo, en pratiquant les opérations dans des bacs de teinture ordinaires pour les filés ou dans des jiggers pour les tissus.

L'examen de ce travail est renvoyé à MM. Stricker et Lang.

8. *Impression de poudres métalliques épaissies au collodion additionné d'huile de ricin.* Concours au prix n° 33 du programme. — Voir la description du procédé au sommaire.

Remis à l'examen de M. Lipp.

9. *Gravure. Nouveau procédé permettant l'exécution en picotages, d'effets fondus et autres au moyen du pantographe.* Concours au prix n° 54. (Mémoire anglais.) — Le comité est dans l'impossibilité de trouver, pour l'examen de cette demande de prix, une commission dont les membres consentiraient à se transporter en Angleterre pour voir fonctionner sous leurs yeux le nouveau procédé de gravure. Il attendra, pour se prononcer, que ce procédé ait été installé dans le rayon industriel de Mulhouse et y ait fonctionné industriellement depuis un certain temps.

10. *Périodiques. Nécessité d'une table des matières bien en vue sur chaque fascicule.* — M. Félix Binder présente au comité la motion suivante :

La table des matières de certains périodiques n'est pas suffisamment mise en relief. Souvent elle se perd parmi les annonces, ou elle est imprimée en caractères trop petits, ce qui complique inutilement les recherches bibliographiques. Le comité de chimie exprime le vœu

que les rédacteurs mettent les titres de leurs articles *bien en vue*, avec la pagination, sur la partie extérieure des fascicules, à la première ou à la dernière page, comme nous le faisons pour nos Bulletins. Cette mesure très simple faciliterait beaucoup la compilation et on y perdrait moins de temps. — Le Comité approuve cette proposition.

11. *Industrie de la soude* (Ouvrage sur l'—), par M. Brochet. — Le comité remercie la maison d'édition Bernard Tignol de l'envoi de cet ouvrage, dont il renvoie l'examen à M. Georges Wyss.

12. *Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Koloristen, Ingenieure*, de M. Erban. Rapport de M. E. Nœlting, qui lit une note sur le livre de M. Erban intitulé : *Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Koloristen, Ingenieure und technische Reisende in Färbereien, Druckereien, Farben-, Lack- und Papierfabriken*, qui avait été renvoyé à son examen. L'auteur, qui a été pendant de longues années chimiste-coloriste, puis directeur du laboratoire d'essais d'une des plus grandes fabriques de matières colorantes d'Allemagne, et qui est maintenant Privatdozent à l'Ecole polytechnique de Vienne, se propose de donner, dans son livre, aux jeunes gens qui comptent débuter dans l'industrie tinctoriale, une idée exacte des méthodes de travail pratique des fabriques, différentes à bien des points de vue de celles qu'ils ont apprises dans les Universités ou Ecoles polytechniques. L'ouvrage se divise en trois grands chapitres : I. Les laboratoires dans les teintures et impressions. II. Les laboratoires d'application dans les fabriques de matières colorantes. III. Les chances d'avenir pour les chimistes de teinture et d'impression.

Dans le premier chapitre, l'auteur explique le rôle du laboratoire dans les teintures et les impressions. Il a pour mission, non seulement de contrôler les drogues et les matières colorantes courantes, mais surtout aussi d'essayer les applications des produits nouveaux et d'élaborer des méthodes nouvelles, qui, après succès en petit, devront être soumises au contrôle de la pratique en grand. Les circulaires et les ouvrages édités par les fabriques de matières colorantes sont d'un grand secours aux chimistes travaillant dans les industries d'application. Il ne faudrait pourtant pas croire qu'ils les dispensent de tout travail personnel de recherche. Il est rare que des procédés venant d'une usine puissent être transplantés tels quels dans une autre; presque toujours il les faut modifier et les adapter aux circonstances locales, et, maintenant comme autrefois, le chimiste applicateur doit être doué de l'esprit scientifique, il doit être observateur et travailler avec méthode.

Le second chapitre décrit avec beaucoup de détails l'organisation des laboratoires d'application d'une grande fabrique de matières colorantes. *Ces laboratoires d'application*, complètement séparés des *laboratoires de recherches*, dans lesquels on travaille systématiquement à la préparation de colorants nouveaux, sont pour les fabriques d'une importance non moins considérable, car c'est là qu'on se rend compte quels sont ceux, parmi les *milliers*, on pourrait dire les dizaines de mille colorants préparés annuellement, qui ont chance de trouver un emploi industriel. Rien n'est plus facile de nos jours, où les méthodes synthétiques générales sont si bien élaborées, que de produire des *colorants nouveaux*. Mais ce n'est rien en soi-même; il faut que ces colorants nouveaux aient sur les anciens des avantages comme prix de revient, facilité d'application, solidité, etc., pour que leur production industrielle soit rémunératrice. C'est la mission du laboratoire d'application d'étudier les colorants nouveaux à ces divers points de vue et de rendre compte ensuite à la direction de ses résultats, pour que celle-ci puisse décider si tel ou tel produit nouveau devra être fabriqué en grand ou non. On voit par là quelle est l'importance de ce service et combien est grande la responsabilité de celui qui se trouve à sa tête. Enfin, quand les colorants nouveaux sont étudiés à fond au point de vue de leurs applications, il s'agit de les faire adopter par la clientèle, ce qui s'effectue, d'une part, par les circulaires, brochures, etc., d'autre part, par les voyageurs techniques qui visitent les établissements et démontrent *ad oculos* les avantages des produits nouveaux.

Dans le dernier chapitre, l'auteur discute les chances d'avenir que présentent aux jeunes chimistes, soit la teinture et l'impression, soit la fabrication des matières colorantes.

L'ouvrage compte 110 pages et renferme de nombreux clichés relatifs aux laboratoires d'essais. Écrit par un praticien, qui, à côté d'une longue expérience industrielle, possède un esprit éminemment scientifique, ce petit livre offrira un grand intérêt à tous ceux qui s'occupent des industries tinctoriales, qu'ils soient étudiants ou praticiens chevronnés, et nous pouvons en recommander chaudement la lecture, qui profitera à tout le monde.

13. *Épaississant. Action du sel marin sur l'amidon de froment à l'ébullition. Introduction de sel dans les couleurs pour supprimer la nécessité du maltage.* Pli cacheté W. Krostewitz, Bähr et Schick, n° 1911. — Les auteurs retirent leur pli cacheté.

La séance est levée à 7 heures.

BIBLIOGRAPHIE

A Manual of dyeing : for the use practical of dyers, manufacturers, students and all interested in the art of dyeing, by Edmund Knecht, Cristopher Rawson and Richard Lœwenthal. — 2e édition, en 2 volumes renfermant 902 pages, 121 figures dans le texte et 5 planches hors texte. London, 1910.

Dans la préface de cette seconde édition, les auteurs indiquent en quoi elle diffère de la première; d'abord par l'introduction des nouvelles méthodes, des nouveaux produits et des nouvelles machines, ce qui a nécessité des remaniements importants du texte. Les illustrations ont été remplacées par de nouvelles. Les anciennes tables pour l'identification des teintures sur fibre ont fait place aux tables systématiques plus rationnelles de M. A.-G. Green.

Par contre, les échantillons qui formaient le troisième volume ont été supprimés, les auteurs estimant qu'ils ne présentaient pas un intérêt suffisant pour la pratique de la teinture.

C'est un point de vue que l'on peut contester et discuter.

Les auteurs signalent encore, comme une particularité de la nouvelle édition, les nombreuses indications bibliographiques renvoyant plus particulièrement au *Journal of the Society of Dyers and Colourists* et au *Journal of the Society of chemical industry*, dont les extraits sont le plus souvent suffisants et qui, en tout cas, indiquent toujours la source originale. Peut-être eut-il été plus logique d'indiquer celle-ci dans l'ouvrage même, en mettant, à la suite, l'indication de l'extrait paru dans un journal anglais.

L'ouvrage de MM. Knecht, Rawson et Lœwenthal est assez connu universellement pour qu'il soit utile d'insister sur sa valeur. Sans nul doute, cette seconde édition aura le même succès que la première, et elle sera aussi appréciée par les intéressés. L. L.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

1. — **GÉLATINE. — Méthode qualitative pour la distinction de la « gélatine de laine » et de la colle animale, et quelques propriétés de la gélatine de laine**, par MM. **A. HERZ** et **C. E. BARRACLOUGH** *J. Soc. of Dyers and Colour.*, t. 23, p. 274 ; 1909).

L'un des auteurs, ayant soupçonné la présence de la colle dans quelques tissus de laine fortement tachés, vit ce soupçon confirmé par l'essai habituel à l'acide tannique, dont la précipitation indiquait la présence d'une substance gélatineuse. Cependant, ces tissus, d'après leur origine, ne devaient pas être collés ; il était donc intéressant d'effectuer des essais analogues avec des tissus exempts de colle.

Ces essais donnèrent avec le tannin et avec le biuret des réactions indiscutables. Les auteurs en concluent que la gélatine de la fibre avait été dissoute en plus ou moins grande quantité par l'eau bouillante, et donnait avec l'acide tannique un précipité qui faisait croire à la présence de la colle.

Cette façon de voir fut confirmée par les recherches suivantes : 25 grammes de laine (brute et lavée), de poil de chameau, de poil de chèvre, et de cheveux humains, ont été soumis séparément à l'ébullition avec 250 centimètres cubes d'eau distillée, et les extraits concentrés à 50 centimètres cubes environ. Chacun des extraits, filtré, traité par l'éther, pour éliminer les matières grasses, et additionné d'acide tannique, fournit un précipité floconneux. Le biuret réagit également.

D'autres essais ont été faits dans le but de voir s'il ne serait pas possible de distinguer la colle et la fibre dissoutes en limitant le temps d'ébullition. A cet effet, deux échantillons de laine de 5 grammes, l'un collé avec 0,25 p. 100 de gélatine, l'autre non collé, furent simplement portés à l'bullition avec 250 centimètres cubes d'eau distillée. Chacun des extraits, concentré à 100 centimètres cubes et additionné de la solution de tannin, fournit un précipité dont le volume était sensiblement le même.

Les auteurs font, en outre, remarquer que l'essai à l'acide tannique est très délicat. 5 centimètres cubes d'une solution à 0,005 p. 100 de gélatine donnent, en effet, des précipités différents, suivant qu'ils sont traités par 5 centimètres cubes d'une solution à 2 p. 100 de tannin ou par 5 centimètres cubes d'une solution saturée ; le même précipité s'obtenant avec une solution à 1 p. 100 de tannin et une trace de chlorure d'ammonium ou de sulfate d'alumine. Il est préférable de faire l'essai à froid, car le précipité est peu soluble dans l'eau chaude, et se rassemble en petits globules, qui peuvent facilement passer inaperçus. Dans le cas de solutions diluées, une vigoureuse agitation accélère la précipitation. L'addition d'un sel rend l'essai plus certain.

L'expérience suivante a été faite avec un tissu apprêté : deux échantillons de laine pesant 3 gr. 24, l'un non collé, l'autre contenant 0,25 p. 100 de gélatine, ont été soumis une minute à l'ébullition avec 50 centimètres cubes d'eau distillée; l'opération fut répétée deux fois, et les 150 centimètres cubes d'extraits obtenus dans chacun des cas furent concentrés à 25 centimètres cubes. 5 centimètres cubes de ces extraits concentrés furent additionnés de 3 centimètres cubes d'une solution de tannin. Il y avait si peu de différence entre les précipités obtenus qu'il était impossible d'établir une distinction entre les deux échantillons. Par conséquent, une solution de 0 gr. 008 de gélatine dans 25 centimètres cubes d'eau donne un précipité de même volume que celui obtenu avec l'extrait aqueux de 3 gr. 24 de laine pure.

La réaction au tannin ne permet donc pas de distinguer la laine ou le poil naturels de ces mêmes substances chargées de colle ou de gélatine, à moins que ces dernières ne se trouvent en très grande proportion.

D'autres recherches sont venues montrer que les solutions d'acétate de plomb ou d'acétate basique de plomb possèdent la propriété de précipiter la gélatine de laine, tandis qu'elles ne précipitent pas la gélatine. Malheureusement, lorsque la solution renferme aussi une proportion de gélatine égale à 50 p. 100 au moins de la gélatine de laine, il ne se produit pas de précipité, mais seulement un trouble de la liqueur. Comme la quantité de gélatine de laine présente dans la solution est généralement beaucoup plus faible que celle de la gélatine, cette réaction ne pourra pas servir dans tous les cas.

Afin d'étudier de plus près les propriétés de la gélatine de laine, celle-ci a été préparée par extraction de la laine (lavée au savon et à la soude, puis par l'eau acidulée, l'éther, l'ammoniaque diluée, et enfin par l'eau pure) au moyen de l'eau distillée à l'ébullition et évaporation à sec de l'extrait au bain-marie ; 644 grammes de laine fournissent ainsi 4 gr. 619 (0,71 p. 100) de gélatine de laine.

Propriétés de la gélatine de laine. — L'extrait sec, préparé comme il vient d'être indiqué, est brun, et donne une réaction acide au tournesol, tandis que la gélatine de laine de Gardner et Carter (*J. Soc. of Dyers and Colour*, p. 167, 1898) possède une réaction alcaline. Elle ne se gélatinise pas par concentration de sa solution, mais dépose une poudre amorphe jaune pâle, qui se redissout par dilution. Les principaux caractères de la gélatine et de la gélatine de laine, pour des solutions à 1 p. 100, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Réactif	Gélatine de laine	Gélatine
Chlore	Précipité	Précipité
Chlorure de platine	Trouble	Précipité
Tannin	Précipité	Précipité
Alcool	Précipité	Précipité
Acide chlorhydrique	Trouble	Pas de précipité
Acide nitrique	Trouble	Pas de précipité
Acide sulfurique	Trouble	Pas de précipité
Acétate de plomb	Précipité	Pas de précipité
Acétate basique de plomb	Précipité	Pas de précipité
Sulfate d'aluminium	Pas de précipité	Pas de précipité
Acide acétique	Pas de précipité	Pas de précipité
Chlorure mercurique	Précipité	Pas de précipité
Sulfate mercurique	Précipité	Pas de précipité
Nitrate mercureux	Précipité	Précipité

Les solutions de gélatine de laine donnent en outre un précipité avec le plombite de soude, qui, par ébullition, devient d'un brun très foncé. Cela montre que ce précipité doit renfermer du soufre sous le même état que dans la laine ou dans le poil. La gélatine qui, cependant, renferme aussi du soufre (environ 5 p. 100) ne donne pas cette réaction comparez BUNJE, *Physiologische Chemie*. p. 61, 1894.

La gélatine de laine laque les colorants basiques, mais ne laque pas les colorants acides et les colorants directs. Dans le premier cas, elle forme bien de véritables laques, ainsi qu'il résulte de l'expérience suivante : le précipité formé par addition d'une solution de Magenta à 0,1 p. 100 à la solution de gélatine de laine est filtré et dissous dans l'alcool à 94 p. 100, et la solution alcoolique additionnée de baryte hydratée. On obtient ainsi un précipité coloré, qui est traité par l'acide chlorhydrique dilué, afin d'éliminer la baryte, tandis que la gélatine de laine reste insoluble sous la forme d'une poudre couleur crème. Celle-ci est lavée et traitée par l'eau bouillante ; la solution obtenue précipite après refroidissement par le tannin, ce qui montre que la gélatine de laine est régénérée sans altération de la laque avec le magenta ; ce dernier est resté dans la solution, qui devient rouge quand on l'acidule par l'acide acétique.

La gélatine de laine est formée de trois substances au moins, dont l'une est précipitée par la baryte, et dont les deux autres précipitent respectivement (après élimination de l'excès de baryte au moyen de gaz carbonique) par la solution de tannin et par la solution du bleu de nuit. Cela résulte des expériences suivantes :

100 centimètres cubes d'une solution de gélatine de laine (à 2 gr. 6 pour 500 centimètres cubes) ont été additionnés de 100 centimètres cubes d'une solution de baryte à 5 p. 100. Après une nuit de repos, le précipité est filtré et le filtrat concentré à 100 centimètres cubes ; il ne se produit plus de précipité. L'excès de baryte est éliminé par un courant de gaz carbonique. La liqueur filtrée précipite par le tannin et par le bleu de nuit.

100 centimètres cubes d'une solution de gélatine de laine à (2 gr. 6 pour 500 centimètres cubes) ont été additionnés d'une solution concentrée de 100 centimètres cubes de bleu de nuit. Après une nuit de repos le précipité est filtré et le filtrat concentré à 100 centimètres cubes ; il ne se produit plus de précipité. Après élimination de l'excès de bleu de nuit par le sel marin, la liqueur donne un précipité volumineux avec le tannin et avec la baryte. La liqueur précipitée par le bleu de nuit possède une forte réaction acide au tournesol, ce qui montre que la réaction de la gélatine de laine sur le bleu de nuit donne lieu à la mise en liberté d'acide chlorhydrique.

La partie de la gélatine de laine qui possède la propriété de précipiter les couleurs basiques est évidemment identique au composé retiré par Knecht (*J. Soc. Dyers and Colour.*, p. 102, 1902) de la laine teinte en bleu de nuit, par extraction à l'alcool et décomposition par la baryte.

Il est intéressant de remarquer que la laine devient bleue par ébullition avec une suspension aqueuse de la base insoluble du bleu de nuit, et que la solution de gélatine de laine forme également une substance bleue insoluble par ébullition avec la base du bleu de nuit.

On peut conclure des expériences précédentes que :

1° Toutes les fibres animales, laine, poils de chèvre et de chameau, et cheveux humains, abandonnent, par ébullition avec l'eau, une substance soluble ;

2° La substance ainsi obtenue, appelée gélatine de laine, donne exactement les mêmes réactions que la colle avec le tannin et le biuret ;

3° Le meilleur moyen pour distinguer la gélatine de laine de la colle consiste à faire un premier essai à l'acétate basique de plomb et un second essai au tannin ;

4° La gélatine de laine précipite les colorants basiques, en libérant l'acide auquel ils sont combinés ;

5° La gélatine de laine paraît être formée de trois substances :

a) L'une qui n'est pas précipitée par le bleu de nuit, mais qui est précipitée par le tannin ;

b) La seconde est précipitée par le bleu de nuit et se redissout de nouveau par action de la baryte sur le précipité, et, après élimination de l'excès de baryte, peut de nouveau être précipitée par le bleu de nuit ou par le tannin ;

c) La troisième est précipitée par le bleu de nuit, mais, après décomposition du précipité par la baryte, reste insoluble et mélangée à la base insoluble du bleu de nuit.

P. CARRÉ.

I.—**COLORIMÉTRIE.— Dosage colorimétrique de la quantité de matière colorante absorbée par les textiles**, par M. H. WREDE (*Chem. Zeit.*, p. 970 ; 1909).

Le dosage est effectué par comparaison colorimétrique de la solution de matière colorante appauvrie par la fibre, avec la solution primitive plus ou moins diluée d'eau. La comparaison se fait dans des cylindres d'une contenance de 1 litre. Les essais de l'auteur ont porté sur les colorants basiques et sur les fibres employées dans la fabrication du papier.

P. CARRÉ.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

B. — *Organiques.*

II. — **ÉMÉTIQUE (Influence du sel marin sur la solubilité de l')**, par M. **A. SAMIN** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. 8, p. 343 ; 1909).

On sait que la présence du sel marin augmente la solubilité de l'émétique dans l'eau.

M. Prudhomme (*Bull. de Mulhouse*, p. 549, 1890), ayant remarqué que cette augmentation de solubilité est maximum pour 4 molécules environ de sel marin contre 1 molécule d'émétique, a pensé qu'il se formait une combinaison de 1 molécule d'émétique avec 4 molécules de sel marin.

L'auteur montre que cette variation de solubilité de l'émétique doit être attribuée à une double décomposition réversible :

$$\begin{matrix} K(SbO)\,C^4H^4O^6 + NaCl \\ Na(SbO)\,C^4H^4O^6 + KCl \end{matrix} \rightleftarrows$$

En effet, lorsqu'on mélange des solutions d'émétique et de sel marin en proportions convenables, il se dépose du chlorure de potassium. La réaction est encore plus nette lorsqu'on emploie le chlorate de sodium, il se dépose la quantité sensiblement théorique de chlorate de potassium.

L'étude cryoscopique montre également qu'il n'y a pas combinaison de l'émétique avec le chlorure de sodium, mais plutôt double composition. En effet, si l'on mesure l'abaissement du point de congélation de solutions équimoléculaires d'émétique et de chlorure de sodium, et du mélange de ces solutions, on trouve

des chiffres sensiblement identiques. La mesure des conductibilités électriques conduit aux mêmes conclusions.

La solubilité de l'émétique dans l'eau peut aussi être augmentée par l'addition d'autres sels, comme l'azotate de sodium, ou encore le chlorure d'ammonium, qui paraît donner un émétique d'ammonium aussi soluble que celui de sodium.

L'action du sel marin sur les solutions d'émétique additionnées de tannin est également fort intéressante. Alors que le tannin ne donne pas de précipité avec une solution d'émétique, l'addition de sel marin provoque la précipitation quantitative du tannin. La réaction devient plus sensible encore, si l'on transforme l'émétique ordinaire en sel de sodium par addition d'acétate de soude, et peut être avantageusement employée pour caractériser le tannin. L'auteur conseille d'employer un réactif préparé avec :

Eau.	100	centimètres cubes
Émétique.	20	grammes
Sel marin.	20	—
Acétate de sodium.	40	—
Tartrate acide de sodium. .	5	—

On peut ainsi déceler 0 gr. 004 de tannin dans 1 litre d'eau.

Cette action du sel marin sur l'émétique est également intéressante pour la teinture.

En même temps que le tannin précipite la solution d'émétique, il se produit du tartrate acide de potassium, qui, en solution diluée, peut diminuer la formation du précipité. Ce phénomène est particulièrement désagréable dans la teinture du coton au moyen des colorants basiques, car le tartrate acide de potassium peut, en certains endroits, dissoudre le précipité antimonique formé sur la fibre et produire des taches. On a proposé, pour éviter cet inconvénient, de neutraliser les solutions par le carbonate de soude ou par la craie, mais Laubers (*Praktisches Handbuch des Zeugdrucks*, t. **2**. p. 94, 1902) a montré que c'était insuffisant. Il est très probable que l'addition de sel marin, qui assure une précipitation sensiblement quantitative, rendrait ici des services.

P. CARRÉ.

II. — **ÉMÉTIQUE (Composition du précipité formé par le tannin avec l')**, par M. **A. SANIN** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **9**, p. 1 ; 1910).

La précipitation de la solution d'émétique par le tannin peut fournir, suivant les conditions de la précipitation, trois sels différents :

Lorsqu'on emploie un excès d'émétique, le précipité répond à la composition $C^{14}H^{9}(SbO)O^{9}$. S'il n'y a pas excès d'émétique, et en solution diluée, on obtient $(C^{14}H^{9}O^{9})^{2}SbOH$. En présence d'un excès d'émétique, et à chaud (80-90°), on obtient un précipité plus riche en antimoine, dont la composition se rapproche de $[C^{14}H^{8}(SbO)O^{9}]^{2}SbOH$, et qui est toujours mélangé d'une proportion plus ou moins grande du composé $C^{14}H^{9}(SbO)O^{9}$.

La formation de ces trois composés explique les divergences des différents auteurs qui ont étudié la précipitation de l'émétique par le tannin.

P. CARRÉ.

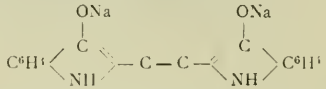
III. — MATIÈRES COLORANTES

III. — **INDIGO BLANC (État en solution aqueuse de l')**, par MM. **E. KNECH** et **J. P. BATEY** (*J. Soc. of Dyers and Col.*, t. **26**, p. 4, 1910).

Les recherches antérieures (*J. Soc. of Dyers and Col.*, t. **25**, p. 194 ; 1908) ont montré que certaines matières colorantes se trouvent en solution aqueuse sous la forme de cristalloïdes et non sous la forme de colloïdes ; et que l'on ne peut admettre la théorie d'après laquelle la teinture consiste en une précipitation de la matière colorante colloïdale par la fibre. Des recherches analogues, effectuées sur l'indigo blanc, par ébullioscopie de son sel de calcium et par la mesure de la conductibilité électrique de son sel de sodium, confirment cette façon de voir.

5 grammes de chaux fraîchement calcinée et 1 gr. 5 de poudre de zinc sont introduits dans l'ébullioscope avec 28 grammes d'eau. Le point d'ébullition du mélange étant déterminé, on ajoute 2 grammes d'indigo bleu (à 98 p. 100) finement pulvérisé. Une nouvelle détermination du point d'ébullition accuse, pour les proportions précédentes, une élévation de 0°,085 à 0°,113, ce qui correspond aux poids moléculaires de 437 et 329. Ces chiffres sont plus élevés que celui (264) qui correspond à la formule $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}$.

Le sel de sodium de l'indigo blanc obtenu par action d'un excès d'indigo blanc cristallisé sur la soude caustique, dans un courant d'hydrogène, est toujours constitué par un mélange du sel désodique



et du sel monosodique correspondant. Ce dernier ne peut être obtenu pur. La solution qui renferme la plus petite proportion de soude NaOH renferme, pour 3,35 p. 100 d'indigo, 0,727 p. 100 de NaOH (calculé pour NaOH : 0,511 et pour 2 NaOH, 1,022). Cette solution est un électrolyte fort ; sa conductibilité moléculaire de 105 (122 pour KCl).

Suivant Brown, il serait intéressant d'effectuer des recherches analogues avec le sel d'ammonium de l'indigo blanc.

Knecht fait remarquer que, pour la teinture de la laine, l'indigo impur donne de meilleurs résultats que l'indigo pur, et c'est sans doute la raison pour laquelle les teinturiers préfèrent l'indigo naturel à l'indigo synthétique. Il est probable que la présence de substances de nature colloïdale favorise la teinture.

P. CARRÉ.

III. — **INDICAN**, par MM. **F. THOMAS**, **W. P. BLOXAM** et **A. G. PERKIN** (*Chem. Soc. Proc.*, t. XXV, p. 126; 1909).

Les auteurs étudient l'hydrolyse de l'indican pur par l'indimulsine, son enzyme spécifique (Beyerinck, *Proc. K. Akad. Weteusch*, Amsterdam, t. I, p. 120, 1899; Hazewinkel, *Ibid.*, t. II, p. 512, 1900, et Van Romburgh, *Ibid.*, t. II, p. 344, 1899), et l'oxydation par l'air de l'indoxyle ainsi produit, dans des conditions variées. Les meilleurs rendements en matière colorante sont obtenus quand la fermentation a lieu en présence d'une petite quantité d'acide (comparez Beyerinck, *loc. cit.*), et que le liquide fermenté est oxydé en présence d'une trace d'ammoniaque.

P. CARRÉ.

III. — **ACIDE INDOXYLIQUE**, par M. **A. G. PERKIN** (*Chem. Soc. Proc.*, t. XXV, p. 126 ; 1909).

Un échantillon d'acide indoxylique commercial, ouvert après plusieurs années, ne renfermait plus ni indoxyle, ni acide indoxylique. Il renfermait :

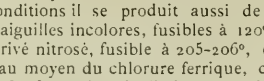
	p. 100
Matières solubles dans les alcalis	32,04
Indirubine	42,37
Indigotine	17,30
Humidité	2,15
Cendres	1,65
Partie insoluble dans le nitrobenzène, par différence	4,19

Il a dû se produire une oxydation, par suite de la rentrée progressive de l'air; la formation de l'indigotine s'explique facilement; on peut admettre que la formation prédominante d'indirubine tient à ce qu'il se forme tout d'abord de l'isatine à partir de l'acide ω indoxylique, cette isatine se condensant ensuite avec l'indoxyle. La portion soluble dans les alcalis renferme de l'isatine et un acide qui ressemble à l'acide phénylglycine-o-carbonique ; mais la majeure partie est constituée par un produit brun, amorphe, qui ressemble beaucoup, et qui est peut-être identique au constituant principal de l'indigo brun qui se rencontre dans l'indigo naturel. L'examen de deux autres produits, obtenus de même façon au moyen de l'acide indoxylique, a donné des résultats semblables; l'altération observée ci-dessus présente donc un caractère normal.

P. CARRÉ.

III. — **INDIRUBINE (Réduction de l')**, par M. **A. G. PERKIN** (*Chem. Soc. Proc.*, t. XXV, p. 127 ; 1909).

Fasal (*Mitt. K. Techn. Gewerbe. Mus. Wien*, p. 307 ; 1895) a déjà montré que la réduction de l'indirubine par la poudre de zinc et les alcalis, dans les conditions pratiques de préparation d'une cuve d'indigo, fournit tout d'abord de l'indirubine blanche, qui se transforme bientôt en indoxyle par suite d'une réduction plus avancée, cet indoxyle fournissant de l'indigotine pendant l'opération de teinture. L'étude de cette réaction sur une grande quantité d'indirubine a montré que dans ces conditions il se produit aussi de l'oxindol, obtenu en aiguilles incolores, fusibles à 120°, identifié par son dérivé nitrosé, fusible à 205-206°, et par son oxydation au moyen du chlorure ferrique, qui fournit de l'isatine. La formation de l'indoxyle et de l'oxindol se comprend facilement avec le schéma suivant :

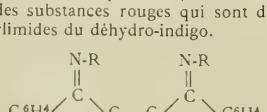


et ce mode de réaction de l'indirubine fait penser que sa présence dans l'indigo naturel n'est pas avantageuse au point de vue économique. A côté de l'oxindol, il se forme aussi une petite quantité d'une substance basique jaune ressemblant au di-indol de Schützenberger (*Jahresb.*, p. 511, 1877) $C^{16}H^{14}N^2$. L'auteur poursuit l'étude quantitative de la réduction de l'indirubine par le procédé ci-dessus.

P. CARRÉ.

III. — **INDIGO (Bis-arylimides de l')**, par MM. **E. GRANDMOUGIN** et **E. DESSOULAVY** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 4401 ; 1909).

Les bis-arylimides, obtenues par condensation de l'indigo avec les amines primaires, donnent avec l'acide azotique, des substances rouges qui sont des nitrates des bis-arylimides du déhydro-indigo.



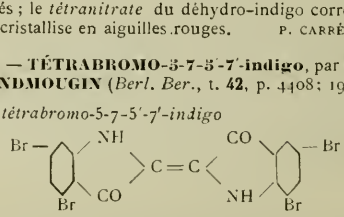
Lorsqu'on traite les diarylimides de l'indigo par l'acide azotique à 50 p. 100, à froid, il se dégage des vapeurs nitreuses et la couleur passe du bleu foncé au rouge. Les sels formés doivent renfermer 4 molécules d'acide NO^3H pour une molécule de diarylimide; mais ils ne sont stables qu'en présence d'un excès d'acide ; ils perdent une partie de leur acide azotique par dessiccation, et les chiffres fournis par l'analyse sont intermédiaires entre ceux qui correspondent au trinitrate et au tétranitrate. Ils sont insolubles dans les solvants usuels ; ils cristallisent dans l'acide nitrique ou dans le mélange d'acide nitrique et d'acide acétique. Par hydrolyse au moyen de la potasse alcoolique, ils régénèrent les diarylimides primitives. Pour obtenir les diarylimides du déhydro-indigo, on oxyde les diarylimides de l'indigo par le peroxyde de plomb ou par le permanganate de potassium. L'oxydation des nitrates précédents par l'eau oxygénée en solution dans un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique fournit les chlorhydrates rouges des diarylimides du déhydro-indigo.

Les *nitrates de la dianilide et de la di-p-toluidide du déhydro-indigo* cristallisent en aiguilles rouges. Le *chlorhydrate de la di-p-toluidide du déhydro-indigo* $C^{30}H^{24}N^4$, $4\,HCl + 4\,H^2O$ (?) est une substance rouge. La *di-p-toluidide du diméthyl-7-7'-indigo* $C^{32}H^{28}N^4$ cristallise dans le xylène en aiguilles bleu foncé à reflets cuivrés ; le *tétranitrate* du déhydro-indigo correspondant cristallise en aiguilles rouges.

P. CARRÉ.

III. — **TÉTRABROMO-3-7-5'-7'-indigo**, par M. **E. GRANDMOUGIN** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 4408 ; 1909).

Le *tétrabromo*-5-7-5'-7'-*indigo*



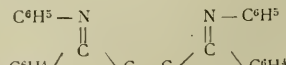
obtenu par bromuration directe de l'indigo en solution dans le nitrobenzène (Brev. franç., 375514 ; brev. allem., 193438, 1907) fournit par oxydation de la *dibromo*-5-7-*isatine*, fusible à 249-250°. La constitution de cette dernière a été démontrée par distillation avec la potasse, ce qui fournit la *dibromo*-2-4-*aniline*, fusible à 80° (*dérivé acétylé* fusible à 147°). Le dérivé leuco du tétrabromo-indigo se forme très facilement par réduction à l'hydrosulfite ; il donne avec les alcalis une solution jaune, qui teint le coton en un beau bleu très solide.

L'analyse spectrale permet difficilement de caractériser les différents produits bromés de l'indigo, car les bandes d'absorption de ces composés sont assez voisines. Pour le *dibromo*-5-5'-*indigo*, $\lambda = 601,6$; pour le *tribromo*-5-7-5'-*indigo*, $\lambda = 608,7$, et pour le *tétrabromo*-5-7-5'-7'-*indigo*, $\lambda = 611,7$.

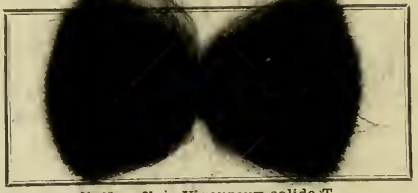
P. CARRÉ.

III. — **INDIGO (Action des amines primaires sur l')**, par MM. **E. GRANDMOUGIN** et **E. DESSOULAVY** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 3636 et 4218 ; 1909).

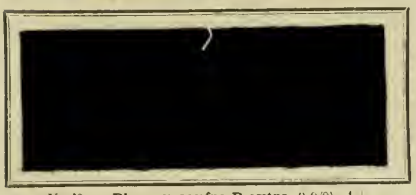
On sait depuis longtemps que l'indigo est modifié par une longue ébullition avec l'aniline. Les auteurs se sont proposé d'approfondir ce phénomène et ont trouvé qu'il se produit une condensation, qui est accélérée par les agents de condensation. C'est ainsi que la condensation de l'indigo avec l'aniline, en présence d'acide borique, fournit la *dianilide de l'indigo*



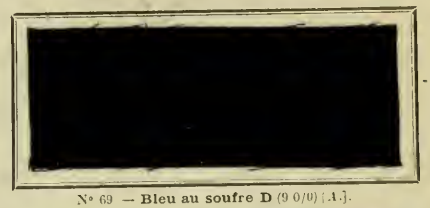
N° 66. — **Noir Vigoureux solide B.**



N° 67. — **Noir Vigoureux solide T.**

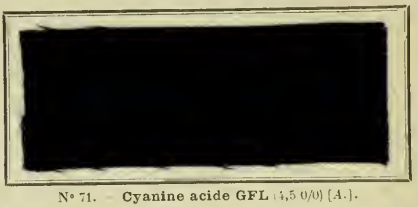


N° 68. — **Bleu au soufre B extra** (9 0/0) [*A.*]



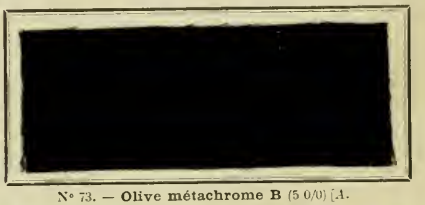
N° 69 — **Bleu au soufre D** (9 0/0) [*A.*].

N° 70. — **Bleu au soufre R extra** (9 0/0) [*A.*].



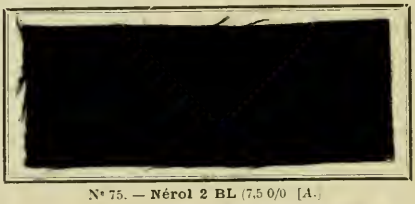
N° 71. — **Cyanine acide GFL** (4,5 0/0) [*A.*].

N° 72. — **Orange métachrome 3 R double** (3 0/0) [*A.*].

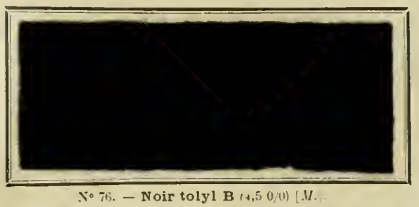


N° 73. — **Olive métachrome B** (5 0/0) [*A.*

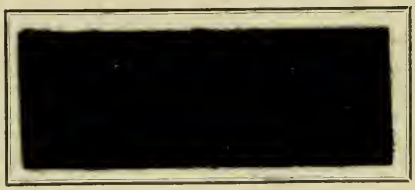
N° 74. — **Nérol BL** (7,5 0/0) [*A.*].



N° 75. — **Nérol 2 BL** (7,5 0/0 [*A.*]

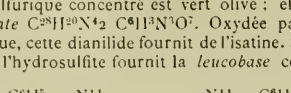


N° 76. — **Noir tolyl B** (4,5 0/0) [*M.*]



N° 77. — **Noir tolyl BG** (4,5 0/0) [*M*

cristallisant dans la pyridine ou dans le xylène en aiguilles bleu foncé, solubles dans l'acide acétique, la diméthylaniline, insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et dans le chloroforme; sa solution dans l'acide sulfurique concentré est vert olive ; elle donne un *picrate* $C^{28}H^{20}N^{4}{}_{2}$ $C^{6}H^{3}N^{3}O^{7}$. Oxydée par l'acide chromique, cette dianilide fournit de l'isatine. Sa réduction par l'hydrosulfite fournit la *leucobase* correspon-



dante, cristallisant dans le nitrobenzène en aiguilles incolores; la solution de cette leucobase bleuit peu à peu, par suite de son oxydation à l'air.

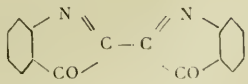
La condensation de l'indigo avec la *p*-toluidine fournit d'une manière analogue une *di-p-toluidide* $C^{30}H^{24}N^{4}$, qui cristallise dans le xylène en aiguilles bleu foncé; la *leucobase* correspondante $C^{30}H^{26}N^{4}$ cristallise en aiguilles blanches. L'*o*-toluidine, la *m*-toluidine, la *m*-xylidine (1.3.4) et la xylidine 1.3.2 donnent des produits de condensation semblables aux précédents. Le diméthyl-7-7'-indigo se comporte vis-à-vis des bases organiques de même façon que l'indigo.

L'examen du spectre des solutions d'indigo et de diméthyl-7-7'-indigo peut servir à caractériser ces substances. En solution dans le xylène, $\lambda = 591,4$ pour les bandes d'absorption de l'indigo, et $\lambda = 603,8$ pour les bandes d'absorption du diméthylindigo. En solution acétique : $\lambda = 615,9$ pour les bandes d'absorption de l'indigo et $\lambda = 617,7$ pour les bandes d'absorption du diméthylindigo.

P. CARRÉ.

III. — **DÉHYDRO-INDIGO (Nouveau produit d'oxydation de l'indigo)**, par M. **L. KALB** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 3642 ; 1909).

Le *déhydro-indigo*



s'obtient en oxydant l'indigo par le bioxyde de plomb.

10 grammes d'indigo, finement pulvérisés, sont mis en suspension dans 1 litre de benzène avec 50 grammes de bioxyde de plomb et 10 grammes de chlorure de calcium anhydre. On porte à l'ébullition et on ajoute, en 10 minutes et en agitant, une solution benzénique de 5 grammes d'acide acétique. On chauffe encore 5 minutes, on filtre et on concentre la solution dans le vide. Il se dépose des cristaux rouge foncé de déhydro-indigo. Ce dernier peut aussi s'obtenir en oxydant l'indigo par le brome en présence de chaux, ou encore en traitant par la pyridine le diacétate correspondant, lequel s'obtient très facilement en oxydant par le permanganate de potassium l'indigo en suspension dans l'acide acétique.

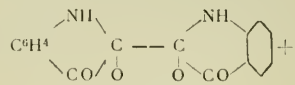
Le déhydro-indigo possède une grande tendance à se transformer en indigo, beaucoup plus stable. Quand on le chauffe, il commence à sublimer de l'indigo vers 195°, puis fond, en se décomposant vers 210-215°. Par ébullition prolongée avec les solvants usuels, ou par action des acides et des alcalis, ou même par simple action de l'eau bouillante, il est ramené à l'état d'indigo, en même temps qu'une autre portion est oxydée, avec formation d'isatine. Son *chlorhydrate* $C^{16}H^{8}N^{2}O^{2}$,2HCl, obtenu en ajoutant une solution éthérée d'acide chlorhydrique à la solution benzénique, cristallise en prismes jaune verdâtre ; il est dissocié par l'eau froide. Le déhydro-indigo fixe l'acide acétique en solution benzénique, pour donner le *diacétate* $C^{16}H^{8}N^{2}O^{2}{}_{2}$ $C^{2}H^{4}O^{2}$, qui cristallise dans le benzène en prismes jaune verdâtre. Le *dibenzoate* $C^{16}H^{8}N^{2}O^{2}$, $2C^{7}H^{6}O^{2}$ cristallise en lamelles d'un jaune pur. Le déhydro-indigo fixe également l'alcool méthylique, en présence d'une petite quantité de méthylate de sodium, pour donner le *diméthoxy-2-2'-indigo blanc* $C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$ $(OCH^{3})^{3}$, qui cristallise en lamelles hexagonales et qui fournit de l'indigo blanc par action de l'hydrosulfite et de la soude.

Le dibromo-5-5'-indigo, mis en suspension dans l'acide acétique et oxydé par le permanganate de potassium, a donné le *diacétate du dibromo-5-5'-déhydro-indigo* $C^{16}H^{6}Br^{2}N^{2}O^{2}$, $2\ C^{2}H^{4}O^{2}$, cristallisé en prismes jaune verdâtre. Ce composé, porté à l'ébullition avec un mélange de pyridine et de benzène, fournit le *dibromo-5-5'-déhydro-indigo* $C^{16}H^{6}Br^{2}N^{2}O^{2}$, qui cristallise en lamelles brun rouge très peu solubles dans les solvants usuels ; ce dernier est plus stable que le déhydro-indigo, il n'est pas altéré par l'eau chaude.

P. CARRÉ.

III. — **DÉHYDRO-INDIGO (Dérivé bisulfitique; nouveau procédé de teinture en indigo)**, par M. **L. KALB** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 3653 ; 1909).

Le *dérivé bisulfitique du déhydro-indigo*



s'obtient très facilement par action de la solution aqueuse de bisulfite sur le déhydro-indigo, ou encore sur les sels du déhydro-indigo.

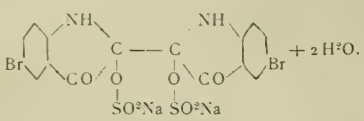
Cinq grammes de déhydro-indigo pulvérisé sont agités pendant 12 heures, à la température ordinaire, avec 100 grammes d'une solution de bisulfite de soude à 38-40° B. On essore le produit formé et on le purifie par cristallisation dans l'eau. On obtient ainsi, avec un rendement de 95 p. 100, le dérivé bisulfitique du déhydro-indigo en prismes jaune canari, cristallisé avec 2 molécules d'eau ; 100 grammes d'eau en dissolvent 814 grammes à 15° et 15 gr. 4 à 80°. Lorsqu'on évapore la solution à basse température, ce produit cristallise avec 7 molécules d'eau. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose, en dégageant de l'indigo. Sa solution aqueuse est jaune et présente une légère fluorescence verdâtre. Traitée par les sels de potassium, de calcium, de baryum, d'aniline, de benzidine, elle fournit un précipité de déhydro-indigo-bisulfite de potassium, de calcium, etc.

Le dérivé bisulfite du déhydro-indigo est décomposé par les solutions aqueuses de soude et de bicarbonate de soude, rapidement à chaud, avec formation d'indigo (environ 50 p. 100 de la théorie), d'acide anthranilique et d'une substance non déterminée, qui se combine à la phénylhydrazine. Les réducteurs alcalins le transforment quantitativement en indigo ou en indigo blanc. Les acides dilués ne décomposent pas le déhydro-indigo-bisulfite à froid; à chaud, il se produit simultanément les deux décompositions suivantes : *a*) il se forme de l'indigo, de l'isatine et de l'acide sulfureux : *b*) il se forme de l'indigo, de l'acide sulfureux

*

et de l'acide sulfurique. Le mode de décomposition (*a*) est prépondérant dans le cas des dérivés bisulfitiques du déhydro-indigo et de son dérivé dibromé-5-5'; le mode de décomposition (*b*) se produit presque exclusivement dans les cas des dérivés tétrachloré et tétrabromé. Cependant, si l'acide employé est l'acide iodhydrique, il ne se forme pas d'isatine dans le premier cas, et l'on régénère quantitativement l'indigo.

Le *dérivé bisulfitique du dibromo-5-5'-déhydro-indigo*

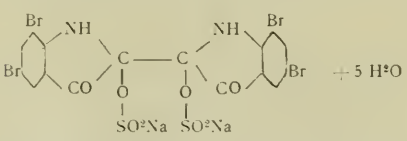


s'obtient, avec un rendement de 50 p. 100, par action du bisulfite de soude sur le dibromo-5-5'-déhydro-indigo.

Il est préférable de le préparer en bromurant le dérivé bisulfitique du déhydro-indigo.

12 gr. 6 de déhydro-indigo-bisulfite $C^{16}H^8N^2O^2$, 2 SO^3NaH + 2 H^2O sont dissous dans 200 centimètres cubes d'eau chaude. La solution, refroidie à 8°, est additionnée, en agitant, de 8 grammes de brome. On neutralise par le bicarbonate de soude et on précipite le dérivé dibromé formé par le sel marin. Le rendement est de 93 p. 100 du rendement théorique (5 gr. 5). L'oxydation transforme le dérivé obtenu en bromo-5-isatine, ce qui démontre sa constitution.

Si, dans la préparation précédente, on emploie une quantité double de brome (16 gr.), on obtient le *dérivé bisulfitique du tétrabromo-5-7-5'-7'-déhydro-indigo*



aiguilles jaune canari, facilement soluble dans l'eau, très sensible à la lumière. Par oxydation, il donne de la dibromo-5-7-isatine. L'action des acides dilués à 0° met en liberté l'*acide tétrabromo-5-7-5'-7'-déhydro-indigo-sulfureux* $C^{16}H^4Br^4N^2O^2$, 2 SO^3H^2 + 14 H^2O très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui se décompose, lentement à froid, rapidement à chaud, avec formation de tétrabromindigo, d'acide sulfureux et d'acide sulfurique.

L'action du chlore sur le déhydro-indigo-bisulfite fournit, d'une manière analogue, le *dérivé bisulfitique du tétrachloro-5-7-5-7'-déhydro-indigo* $C^{16}H^4Cl^4N^2O^2$, 2 SO^3KH + 5 H^2O, aiguilles jaune canari, donnant avec les sels de potassium et d'aniline les dérivés correspondants beaucoup moins solubles. Par oxydation, il fournit la dichloro-5-7-isatine.

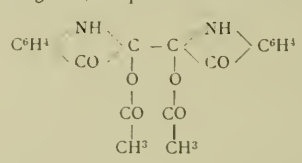
La facile régénération de l'indigo, à partir des dérivés bisulfitiques du déhydro-indigo et de ses dérivés halogénés, permet d'utiliser ces derniers dans la teinture en indigo.

On imprègne la fibre d'une solution aqueuse de ces substances; la fibre, qui a pris une teinte jaune, est séchée, puis passée dans une solution diluée d'un acide minéral ou d'un alcali caustique ou d'un carbonate alcalin, à la température de 50-100°. On voit alors apparaître la teinte de l'indigo. Dans le cas du développement alcalin, on acidule avant le lavage. Comme liquides développateurs, on peut employer l'acide chlorhydrique à 5 p. 100, la lessive de soude à 1-5 p. 100, ou la solution de carbonate de soude à 5-10 p. 100. Ce procédé donne de très bons résultats dans les cas de la soie et du coton, mais réussit moins bien avec la laine.

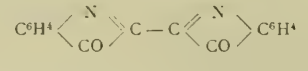
La grande sensibilité à la lumière de ces dérivés bisulfitiques, et plus particulièrement du tétrabromo-déhydro-indigo, permet de les employer pour le développement de teintes indigo vraies. Le tissu ou le papier imprégné de la solution bisulfitique et séché est exposé à la lumière, derrière un négatif photographique par exemple; la matière colorante se sépare aux parties éclairées; on lave ensuite à l'eau, pour éliminer le dérivé bisulfitique non altéré, ce qui fixe l'image.

P. CARRÉ.

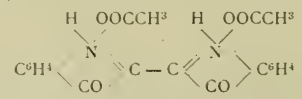
III. — **INDIGO (nouveaux dérivés)**, par M. **Louis KALB** (B. F. 2105538). — L'oxydation de l'indigo en présence d'eau scinde toujours la molécule en produits qui ne peuvent pas être retransformés en indigo par simple réduction. En l'absence d'eau au contraire, on obtient l'oxyato-indigotine, à laquelle on attribue la formule :



L'auteur a réussi à préparer le produit oxydé exempt d'acide acétique en oxydant en milieu indifférent (benzine, chloroforme). Ce produit ou déhydro-indigo répond à la formule :



Il est soluble dans les solvants indifférents et possède des caractères basiques, ce qui fait que l'oxy-acéto-indigotine, qui est son acétate, est mieux représenté par la formule :



Ce corps, par chauffage en solvant indifférent, se scinde en acide acétique et hydro-indigo.

Les homologués et les dérivés halogénés de l'indigo fournissent des dérivés analogués.

L.

III. — **COLORANTS POUR CUVE**, par M. **J. ROSENBERG** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 2129; 1909).

Les colorants pour cuve peuvent se rattacher à trois groupes principaux:

I Colorants du groupe de l'indigo,
II — de la série de l'anthraquinone,
III — du groupe thioindigo.

Les colorants du groupe de l'anthraquinone ne sont pas des colorants pour cuve vrais. On ne considérera donc ici que les types indigo et thioindigo.

Le groupe de l'indigo s'est enrichi, durant ces dernières années, du *tétrabromo-indigo*, connu sous les noms de *bleu ciba 2 B*, *indigo MLB*, *4 B*, *bromindigo*

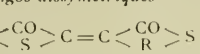
FB, et du *pentabromo-indigo*, connu sous le nom d'*indigo MLB/6B*. Ces dérivés possèdent une nuance plus vive que l'indigo et sont plus solides au chlore et à la lumière. On peut en rapprocher l'*héliotrope ciba*, qui est une indirubine bromée.

Le groupe du thioindigo est beaucoup plus riche que celui de l'indigo. Malgré son existence assez récente, il comprend déjà un assez grand nombre de représentants : le *rouge thioindigo B*, les *écarlates thioindigo R*, *G* et 2 *G*, le *violet thioindigo*, les *rouges hélindone B* et 3 *B*, l'*orangé hélindone R*, l'*écarlate hélindone S*, l'*écarlate hélindone solide S*, le *rouge cuve B*, le *bordeaux ciba G*, le *rouge ciba G*, l'*écarlate ciba G* et le *violet ciba B*. La grande variété de teintes présentées par ce groupe tient à ce que la substitution exerce sur le thioindigo une influence plus grande que sur l'indigo, et aussi à la multiplicité des types principaux eux-mêmes. Les colorants thioindigos peuvent se diviser en deux classes principales :

1° Les *thioindigos vrais*, qui peuvent eux-mêmes se subdiviser en deux groupes :

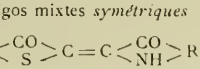
a) Les thioindigos *symétriques*

et *b*) Les thioindigos *dissymétriques*

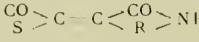


2° Les *thioindigos mixtes* sulfurés et azotés, qui comprennent également :

a) Les thioindigos mixtes *symétriques*

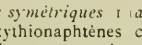


b) Les thioindigos mixtes *dissymétriques*

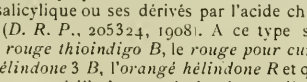


Les *thioindigos symétriques* 1 (*a*) s'obtiennent par oxydation des oxythionaphtènes correspondants. On peut aussi les préparer en traitant l'acide acétylène-bis-thiosalicylique ou ses dérivés par l'acide chlorosulfonique (*D. R. P.*, 205324, 1908). A ce type se rattachent le *rouge thioindigo B*, le *rouge pour cuve B*, le *rouge hélindone* 3 *B*, l'*orangé hélindone R* et quelques autres marques hélindone, et le *bordeaux ciba B*.

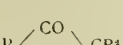
Les colorants de ce groupe peuvent aussi s'obtenir par action du dibromo-2.2-céto-3-déhydro-thio-1-naphtène



sur les oxythionaphtènes (*D. R. P.*, 205002). C'est ainsi que, dans le cas du *p*.-tolyloxythionaphtène, on obtient le colorant suivant :



Les *thioindigos dissymétriques* 1 (*b*) s'obtiennent par condensation des oxythionaphtènes avec les dicéto-dihydro-oxythionaphtènes



Dans le cas où le reste R est un radical phényle, le colorant obtenu possède *des propriétés très voisines de celles du* thioindigo symétrique.

Les *thioindigos mixtes symétriques* 2 (*a*) s'obtiennent par condensation des dérivés α de l'isatine, comme l'α-chloro-isatine, l'α-isatinanilide, la thioisatine avec l'oxythionaphtène (*D. R. P.*, 193150). L'auteur rappelle à ce sujet que les dérivés α de l'isatine, condensés avec l'oxythionaphtène, réagissent toujours, avec élimination du groupement α substitué pour donner des colorants symétriques. A cette classe appartiennent le *violet ciba* et le *violet thioindigo*.

Les *thioindigos mixtes dissymétriques* 2 (*b*), dont l'importance est beaucoup plus grande que celle des précédents, s'obtiennent par condensation de l'oxythionaphtène avec l'isatine ou ses dérivés substitués dans le noyau benzénique (*D. R. P.*, 182260). C'est ainsi que l'*écarlate thioindigo b* résulte de la condensation de l'isatine avec l'oxythionaphtène ; l'*écarlate thioindigo G* est le dérivé dibromé du précédent. A ce groupe appartiennent encore le *rouge ciba G*, l'*écarlate thioindigo 2 G* et l'*écarlate ciba 2 G*. Suivant les radicaux substituants de l'oxythionaphtène, la teinte de ces colorants peut varier du rouge au jaune et au brun.

Les couleurs thioindigos sont très employées. Toutes les préparations de cuve leur sont applicables. De même que les colorants sulfurés, elles peuvent teindre en bain alcalin. Enfin, grâce à leur grande solidité au lavage, au savon, au foulon, au chlore et à la lumière, les couleurs thioindigos se sont assuré une large place aussi bien pour la teinture du coton que de la laine.

P. CARRÉ.

III. — **COULEURS CIBA**, par M. **G. WALTHER** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **8**, 1909, pp. 359 et 375).

Les couleurs ciba, fabriquées par la *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* (1), appartiennent aux groupes de l'indigo et du thioindigo. Le *bleu ciba 2 B*, l'*héliotrope ciba B* et le *vert ciba G* appartiennent au groupe de l'indigo ; le *bordeaux ciba B*, le *rouge ciba G*, les *violets ciba B*, *R et 3 B*, l'*écarlate ciba G* sont du domaine du thioindigo.

Le *bleu ciba 2 B* est un dérivé tétrabromé de l'indigo. Parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées pour sa préparation, la meilleure consiste à traiter par la quantité théorique de brome, à chaud, l'indigo en suspension dans le nitrobenzène. Le rendement est quantitatif et l'on obtient un produit cristallisé. On peut préparer d'une manière analogue les dérivés chlorobromés (Br^2Cl, Br^3Cl, $BrCl^2$, Br^2Cl^2, etc.).

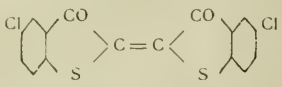
L'*héliotrope ciba B* est le dérivé tétrabromé de l'indigorubine. Tandis que l'indigorubine ne possède aucune valeur en tant que colorant pour cuve, ses dérivés di- et tétrabromés sont d'excellentes couleurs pour cuve.

Le *vert ciba G* est un dérivé bromé du naphtindigo ; il se prépare ainsi : la naphtisatine est chauffée en solution acétique avec le brome, elle fournit ainsi la bromonaphtisatine, qui est ensuite traitée par un réducteur ; le gaz sulfureux en solution aqueuse en sépare une masse cristalline jaune sale, qui est soluble dans la soude ; la matière colorante est précipitée par un courant d'air de sa solution alcaline sous la forme de flocons verts. Le *vert ciba G* présente sur le naphtindigo l'avantage d'être plus solide au chlore et au lavage.

Le *bordeaux ciba B* est un dérivé dichloré du thio-

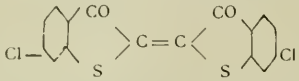
(1) Le mot *ciba* a été composé avec les premières lettres de *Chemische Industrie Basel*.

indigo, dans lequel les halogènes sont en *méta* par rapport au CO et en *para* par rapport à S.



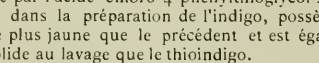
Il se prépare par halogénation directe au sein d'un solvant neutre avec ou sans agent transporteur d'halogène. Il est plus solide au lavage que le thioindigo.

On sait que la position des halogènes exerce une certaine influence sur la teinte et les propriétés des dérivés halogénés du thioindigo. Le *dichlorothioindigo*



obtenu en remplaçant l'acide phénylthioglycol-*o*-carbonique par l'acide chloro-4-phénylthioglycol-2-carbonique-1 dans la préparation de l'indigo, possède une nuance plus jaune que le précédent et est également plus solide au lavage que le thioindigo.

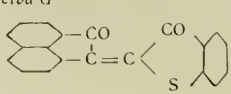
Le *rouge ciba G* est un dérivé dibromé du thioindigo mixte dissymétrique



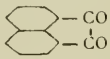
Il s'obtient au moyen de la dibromisatine et de l'acide phénylthioglycol-*o*-carbonique, ou de l'oxythionaphtène.

Les *violets ciba B*, *3 B* et *R* sont des dérivés halogénés (?) du thioindigo mixte symétrique. On sait que ce dernier est un colorant bleu obtenu par condensation de l'α-oxythionaphtène ou de l'acide phénylthioglycol-*o*-carbonique avec les dérivés α substitués de l'isatine (α-isatinanilide, α-thioisatine, phénylhydrazone α de l'isatine), mais dont la solidité n'est pas très grande. L'introduction des halogènes dans sa molécule en augmente la solidité.

A ce groupe appartiennent aussi les *gris ciba C* et *B*. L'*écarlate ciba G*



résulte de la condensation de l'acénaphtènequinone



avec l'acide phénylthioglycol-*o*-carbonique ou l'oxythionaphtène en présence ou non d'un dissolvant ou d'un agent de condensation, comme le naphtalène, l'anhydride acétique, l'acétate de soude, un alcali, une amine secondaire, la pipéridine, etc. Il donne des tons comparables à ceux du *rouge diamine 4 B* et de la *benzopurpurine 4 B*. Il est solide à la lumière et suffisamment résistant au lavage et au frottement.

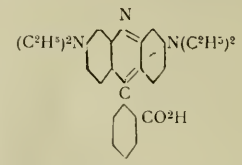
Les couleurs ciba, dérivés halogénés de l'indigo et des thioindigos, se distinguent par une solidité plus grande que celle des couleurs correspondantes non halogénées.

L'auteur expose ensuite leur mode d'emploi, lequel est suffisamment connu pour qu'il soit inutile de le rappeler ici.

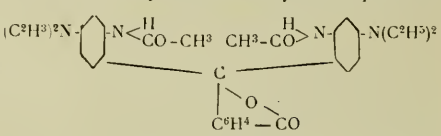
P. CARRÉ.

III. — **FLAVÉOSINE (Sur la)**, par MM. **E. GRANDMOUGIN** et **A. LANG** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 4014 ; 1909).

Les auteurs montrent que la *flavéosine* répond à la constitution suivante de l'*acide tétra-éthyldiamino-acridylbenzoïque*.



La flavéosine est préparée par les Farbw. Höchst. suivant le brevet allemand n° 49850, 1889. Les auteurs trouvent qu'il est plus avantageux de commencer par isoler la mono-acétyldiéthyl-*m*-phénylènediamine, fusible à 73° ; celle-ci s'obtient en chauffant pendant 7 heures 10 grammes de diéthyl-*m*-phénylènediamine avec 12 grammes d'acide acétique additionné de quelques gouttes d'anhydride. On chauffe ensuite à 150°, pendant 5 heures, 9,1 p. de ce dérivé monoacétylé avec 3,3 p. d'anhydride phtalique et 2,25 p. d'anhydride acétique. On reprend par l'alcool, qui abandonne des cristaux de *diacétyl-diamino-diéthylaniline-phtaléine*



fusible à 246°. Il suffit de chauffer cette dernière avec 20 parties d'acide chlorhydrique à 20 p. 100 pour obtenir la *flavéosine*, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune orangé, fusibles à 333°. Son *picrate* $C^{28}H^{31}N^3O^8$, $C^6H^3N^3O^7$ fond à 268° ; son *éther éthylique* ($R - CO^2C^2H^5$) cristallise dans un mélange de benzène et d'alcool en aiguilles jaune orangé fusibles à 248°. — La *tétraméthylflavéosine* [$N(CH^3)^2$ au lieu de $N(C^2H^5)^2$], préparée d'une manière analogue, ne fond pas encore à 360° ; son *picrate* fond à 285° ; son *éther éthylique* fond à 350° ; son *dérivé tétrabromé* $C^{24}H^{19}N^3O^2Br^4$, obtenu par action du brome en solution acétique, forme des cristaux rouge brun fusibles au-dessus de 360°.

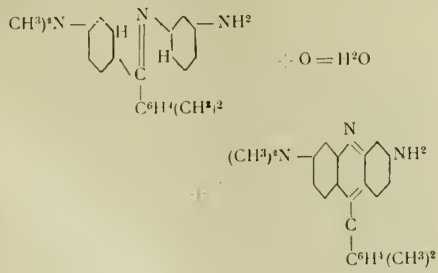
Dans la préparation des flavéosines, on trouve des produits secondaires, qui sont constitués par des dérivés du phtalanile. Le *diméthyl-m-aminophtalanile* $C^6H^4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N - C^6H^4N(CH^3)^2_3$, qui résulte de la condensation de la diméthyl-*m*-phénylènediamine avec l'anhydride phtalique, cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 114°. Le *diéthyl-m-aminophtalanile* fond à 120°. Le *diméthyl-p-aminophtalanile* fond à 255°. Le *diéthyl-p-aminophtalanile* fond à 217°.

P. CARRÉ.

III. — **PHÉNYLAURAMINES ET RHÉONINES**, par MM. **E. GRANDMOUGIN** et **A. LANG** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 3631 ; 1909).

Sous le nom de *rhéonine*, la B. A. S. F. a introduit dans le commerce une matière colorante brun jaune qui résulte de la condensation de la *m*-phénylènediamine avec la cétone de Michler en présence du chlorure de zinc à 200° (*D. R. P.*, 82989, 1894). Il se formerait tout d'abord, dans cette réaction, une *m*-amino-auramine,

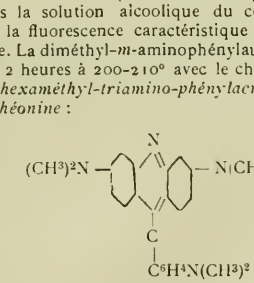
qui, par oxydation, se transformerait en un dérivé de l'acridine suivant l'équation :



Les auteurs ont préparé un certain nombre d'auramines aminées afin de vérifier et d'étudier cette réaction.

La *m-aminophényl-lauramine* $[C^6H^4N(CH^3)^2]^2C=N-C^6H^4(NH^2)_3$, s'obtient en chauffant 16 grammes d'auramine (base) avec 10 grammes de *m*-phénylènediamine à 140°, aussi longtemps qu'il se dégage de l'ammoniaque (4-5 heures). Après cristallisation dans l'alcool, elle forme des cristaux jaune clair fusibles à 198° ; son *picrate* fond à 198°. La *diméthyl-m-aminophényl-lauramine* $[C^6H^4N(CH^3)^2]^2C=N-C^6H^4N(CH^3)^2_2$, obtenue de même façon avec la diméthyl-*m*-phénylènediamine, fond à 180° et son *picrate* fond à 151°. — La *m-amino-tolyl-lauramine* $[C^6H^4N(CH^3)^2]^2C=N-C^6H^3(NH^2)_3(CH^3)_4$, obtenue avec l'auramine et la *m*-toluylènediamine, fond à 229°. — La *diméthyl-p-aminophényl-lauramine* $[C^6H^4N(CH^3)^2]^2C=N-C^6H^4N(CH^3)^2_4$, obtenue avec la diméthyl-*p*-phénylènediamine, fond à 179°. — La *diéthyl-p-aminophényl-lauramine* fond à 142° et son *picrate* fond à 217°.

La phénylauramine et la *p*-aminophénylauramine ne donnent pas d'acridines quand on les chauffe à 200° avec le chlorure de zinc. Dans le cas de la *m*-aminophénylauramine, il n'a pu être isolé de produit cristallisé, mais la solution alcoolique du composé formé présente la fluorescence caractéristique des dérivés de l'acridine. La diméthyl-*m*-aminophénylauramine (8 gr.), chauffée 2 heures à 200-210° avec le chlorure de zinc, fournit l'*hexaméthyl-triamino-phénylacridine* ou *hexaméthylrhéonine* :



qui se dépose de sa solution alcoolique en cristaux bruns fusibles à 285° ; sa solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune, avec fluorescence verte. L'hexaméthylrhéonine donne un *chlorozincate* $C^{25}H^{28}N^3 2HClZnCl^2 + 3H^2O$, aiguilles brunes à reflets verts.

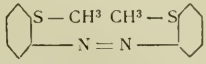
P. CARRÉ.

III. — **O-AZOTHIO-ANISOLET O-THIO-ANISIDINE**, par M. **K. BRAND** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 3463; 1909).

Ces composés ont été préparés par la série des réactions suivantes :

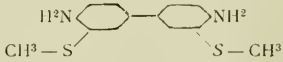
La solution alcoolique du disulfure d'*o*-dinitrodiphényle, soumise à l'ébullition avec 1/2 mol. de sulfhydrate de sodium et 2 mol. de soude, ou avec 1/2 mol. de sulfure de sodium, ou 1/3 de mol. de bisulfure de sodium, ou encore d'un polysulfure alcalin, fournit le sel de sodium de l'*o*-nitrothiophénol $C^6H^4(SNa)_1(NO^2)_2$. La solution diluée de ce dernier, chauffée quelques heures au bain-marie avec le sulfate neutre de méthyle, fournit quantitativement l'*o-nitrothio-anisol* $C^6H^4(SCH^3)_1(NO^2)_2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune citron fusibles à 85-87°, solubles dans l'alcool chaud, le benzène, l'acide et l'éther acétiques. L'*o*-nitrothio-anisol a été transformé en *o*-azothio-anisol par réduction électrolytique :

10 grammes d'*o*-nitrothio-anisol sont dissous dans 150 centimètres cubes d'alcool additionné de 10 grammes d'acétate de soude et de 25 centimètres cubes d'eau ; l'anode est en plomb et la cathode est constituée par un filet de platine ; on électrolyse à l'ébullition sous une tension de 6-8 volts et avec une densité de courant de 5-10 ampères au décimètre carré. L'*o-azothio-anisol* :



cristallise dans l'alcool, dans l'éther acétique ou dans le benzène en cristaux rouges, fusibles à 156°-158°. Sa solution chloroformique, traitée par l'acide chlorhydrique gazeux, donne des cristaux bleus, qui perdent HCl à l'air en redevenant rouges.

Réduit par le sulfhydrate de sodium ou d'ammonium, il fournit l'*o-hydrazothioanisol* $CH^3\text{-}S\text{-}C^6H^4\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C^6H^4\text{-}S\text{-}CH^3$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 104°, et qui s'obtient facilement en réduisant une solution de 17 grammes d'*o*-nitrothio-anisol dans 200 centimètres cubes d'alcool par 25 grammes de poudre de zinc et 10-15 grammes de soude. Cet hydrazoïque, traité par l'acide chlorhydrique, subit la transposition benzidinique pour donner l'*o-thio-anisidine* :



qui cristallise dans l'alcool dilué en fines aiguilles et dans le benzène en gros cristaux, fusibles à 110-112°, et qui prennent à la lumière une teinte bleu verdâtre ; le *chlorhydrate* $C^{14}H^{16}N^2S^2$, 2 HCl cristallise en fines aiguilles fusibles en se décomposant vers 260° ; le *dérivé diacétylé* cristallise en aiguilles fusibles à 245-247°, son dérivé tétrazoïque donne avec l'acide salicylique une matière colorante, qui teint directement le coton en jaune orange.

P. CARRÉ.

III. — **NOIR D'ANILINE (Constitution du)**, par M. **H. T. BUCHERER** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 2931 ; 1909).

La constitution du genre indamine attribuée par Willstaeter et Moore (*Berl. Ber.*, t. **40**, p. 2665 ; 1907) au noir d'aniline est en contradiction avec la grande sensibilité des indamines aux acides. Les propriétés du noir d'aniline sont beaucoup plus voisines de celles des indulines, et il est plus probable qu'il répond à la constitution d'une azine.

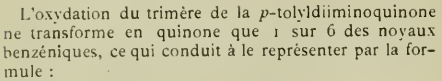
P. CARRÉ.

III. — **DIMINOQUINONES (Sur la polymérisation des)**, par MM. **R. WILLSTAETTER** et **H. KUBLI** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 4135 ; 1909).

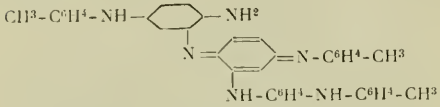
Les auteurs ont entrepris cette étude afin d'apporter quelques éclaircissements à la constitution de l'émeraldine et du noir d'aniline.

Willstaetter et Moore *Berl. Ber.*, t. **40**, p. 2665; 1907) ont montré que la condensation de la diiminoquinone par action des acides fournit un dimère bleu, que l'oxydation par l'acide sulfurique et le bioxyde de plomb transforme quantitativement en quinone, et qui, par conséquent, résulte d'une condensation en *para*.

La polymérisation de la *p*-tolyldiiminoquinone et de l'anisyldiiminoquinone fournit des produits de propriétés entièrement différentes. Il se forme des trimères, qui paraissent plutôt résulter de la condensation de l'imine avec l'amine correspondante. Il est en effet possible d'obtenir un trimère analogue par condensation de la diiminoquinone avec l'aminodiphénylamine, en solution alcoolique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique à froid ; l'oxydation de ce trimère par l'acide sulfurique et le bioxyde de plomb transforme en quinone 5 sur 6 des noyaux benzéniques, ce qui conduit à lui attribuer la constitution suivante :



L'oxydation du trimère de la *p*-tolyldiiminoquinone ne transforme en quinone que 1 sur 6 des noyaux benzéniques, ce qui conduit à le représenter par la formule :



Ce dernier composé cristallise dans le benzène en prismes rouge brun, qui sera mollissent à 180° et sont fondus à 187°; il donne 2 chlorhydrates, $C^{39}H^{36}N^6HCl$, bleu, et $C^{39}H^{36}N^6{}_2HCl$, vert foncé. Le trimère de la *p*-anisyldiiminoquinone $C^{39}H^{36}O^3N^6$ cristallise dans le benzène en prismes brun chocolat, qui se colorent à 150° et fondent à 176°. Le trimère de la diiminoquinone cristallise dans le xylène en tables rhombiques fusibles à 217-218° ; il donne deux chlorhydrates, $C^{36}H^{30}N^6HCl$, poudre bleue, et $C^{36}H^{30}N^6{}_2$ HCl, poudre verte.

Willstaetter et Moore (*loc. cit.*) ont montré qu'à l'émeraldine correspondent une série de combinaisons oxygénées, une leucobase $C^{24}H^{21}ON^3$ et des imines bleu $C^{24}H^{19}ON^3$ et rouge $C^{24}H^{17}ON^3$. Les homologues de ces composés ont été préparés d'une manière analogue. L'oxydation d'un mélange équimoléculaire de *p*-oxydiphénylamine et de *p*-amino-phényl-*p*-tolylamine par l'eau oxygénée fournit la leucobase $CH^3C^6H^4(NHC^6H^4)^2NH{\cdot}C^6H^4OH$, qui cristallise dans le benzène en lamelles incolores fusibles à 211-212°; oxydée par le bioxyde de plomb, cette leucobase donne l'imine rouge $CH^3C^6H^4(N = C^6H^4)^2 N = C^6H^4 = O$, cristaux fusibles à 205-206°. L'oxydation d'un mélange équimoléculaire de *p*-oxydiphénylamine et de *p*-aminophénylanisidine fournit de même une leucobase $C^{35}H^{23}O^2N^3$, cristallisant dans le benzène en lamelles incolores fusibles à 189-190°, et une imine rouge $C^{35}H^{19}O^2N^3$, cristallisée dans le benzène en prismes fusibles à 229-230°.

P. CARRÉ.

III. — **NOIR D'ANILINE (Sur le)**, par MM. **RICHARD, WILLSTAETTER** et **S. DOROGI** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 4118; 1909).

Les auteurs ont déjà montré (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 2147, 1909; *Rev. Gén. Mat. Col.*, p. 325, 1909) que le noir d'aniline devait être considéré comme dérivé de la leucobase

$$C^6H^5 - NH - (C^6H^4 - NH)^6 - C^6H^4NH^2$$

L'hydrolyse du noir d'aniline par les acides dilués dégage 1/8 de l'azote sous la forme d'ammoniaque, ce qui montre que ce noir résulte de la condensation de 8 molécules d'aniline ; celles-ci s'unissent en para, car l'oxydation transforme quantitativement le noir en benzoquinone.

Le noir d'aniline le plus riche en hydrogène que l'on puisse préparer s'obtient quand on oxyde 1 molécule d'aniline par 1,25 atome d'oxygène ; il correspond à un dérivé trois fois quinonique de la leucobase ci-dessus, et de formule $C^{48}H^{38}N^8$. La leucobase précédente permet de prévoir l'existence d'un noir moins riche en hydrogène, 4 fois quinonique, et dont la constitution serait la suivante :

$$C^6H^5 - N = C^6H^4 = N - C^6H^4 - N = C^6H^4 = N -$$
$$C^6H^4 - N = C^6H^4 = N - C^6H^4 - N = C^6H^4 = N\,H$$

Ce noir s'obtient en effet par une oxydation plus avancée du précédent et ne verdit plus à l'acide sulfureux. Il correspond à la variété de noir inverdissable.

A. G. Green (Congr. de chim. appl. de Londres, 1909. *Rev. Gén. Mat. Col.*, p. 336; 1909) attribue au noir d'aniline et à ses divers stades de formation des constitutions tout à fait différentes. Bücherer (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 2931 ; 1909, voyez plus haut) considère comme peu vraisemblable une constitution de nature indamine pour le noir d'aniline.

Les recherches suivantes sur les différents stades de formation du noir d'aniline confirment la façon de voir des auteurs.

I. *Noir d'aniline 3 fois quinonique.* — Ce noir s'obtient facilement, par oxydation de l'aniline au moyen du persulfate d'ammonium ou du chlorate de potassium, ou encore au moyen d'une quantité limitée de bichromate de potassium.

Une solution de 46 gr. 5 d'aniline dans 1.600 centimètres cubes d'acide sulfurique à 20 p. 100 est additionnée à 0°, en agitant, de 72 grammes de persulfate d'ammonium, par petites portions et en 20 minutes environ. Le persulfate se dissout aussitôt, en précipitant une quantité équivalente de sulfate de noir d'aniline. Les eaux-mères sont légèrement violettes et ne sentent pas la quinone.

Une solution de 25 gr. 9 de chlorhydrate d'aniline dans 300 centimètres cubes d'eau est additionnée de 2 gr. 5 de chlorate de potassium et de 0 gr. 03 de vanadate d'ammonium. On isole le précipité formé six heures après.

Les analyses de deux produits ainsi préparés répondent bien à la formule $C^{46}H^{36}N^8$.

II. *Noir d'aniline 4 fois quinonique.* — Ce noir peut se préparer en suroxydant le précédent, ou bien par oxydation directe de l'aniline.

Pour oxyder le noir 3 fois quinonique, on met 5 grammes en suspension dans 100 grammes d'eau, on ajoute 0 gr. 25 de sulfate ferreux et, par petites portions, 100 centimètres cubes d'eau oxygénée à 4-5 p. 100. On laisse 24 heures en contact. On obtient le même résultat en chauffant 6 heures à 60° avec 0 gr. 25 de sulfate ferreux et 50 centimètres cubes d'eau oxygénée à 7,5 p. 100.

Pour oxyder l'aniline, on peut employer avantageusement le procédé d'oxydation de A. G. Green (*loc. cit.*) par l'air en présence de *p*-phénylènediamine. On peut aussi oxyder par le chlorate de la façon suivante :

Une solution de 25 gr. 9 de chlorhydrate d'aniline dans 360 centimètres cubes d'eau est additionnée de 13 grammes de chlorate de potassium et de 0 gr. 04 de vanadate d'ammonium. Le dépôt de noir d'aniline est quantitatif après 2 semaines environ ; après 6 heures, il est de 5 gr. 8 et après 22 heures de 17 gr. 1.

Le noir d'aniline préparé par ces différentes méthodes se différencie nettement du noir d'aniline 3 fois quinonique. Il est beaucoup plus foncé. La base est violet foncé ou bleu noir ; les sels sont noir verdâtre. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est violette et beaucoup plus bleue que celle du noir 3 fois quinonique. La solubilité des deux noirs dans le crésol et dans l'aniline est sensiblement la même. Tandis que le noir 3 fois quinonique verdit au gaz sulfureux, le noir 4 fois quinonique ne présente qu'un changement de teinte très faible et devient seulement vert foncé. Les deux variétés de noir présentent aussi une différence essentielle relativement à l'action du gaz chlorhydrique, dont le noir 3 fois quinonique fixe 2,5 molécules, tandis que le noir 4 fois quinonique fixe 4,5 molécules de HCl. L'oxydation du noir d'aniline fournit de la benzoquinone, avec un rendement pratique de 90 à 93 p. 100. Toutes ces propriétés sont en accord avec la formule ci-dessus du noir d'aniline inverdissable.

Cette constitution est également confirmée par l'étude de l'hydrolyse des deux variétés de noir d'aniline.

L'hydrolyse du noir 3 fois quinonique se fait en chauffant 12 heures à 200°, en tube scellé, 3 grammes de noir avec 60 centimètres cubes d'acide sulfurique à 17 p. 100. On obtient 39 centimètres cubes de $NH^3n/10$ pour 2 gr. 7434 de noir (théorie, 37 cmc. 9). Le produit d'hydrolyse ($C^{48}H^{35}ON^7$) se présente sous la forme d'une poudre noir bleuâtre, plus foncée que le noir d'aniline lui-même ; ses sels sont brun verdâtre ; sa couleur ne varie sensiblement pas sous l'influence du gaz sulfureux. Oxydés par l'eau oxygénée, ils forment le même produit quinonique que l'hydrolyse du noir 4 fois quinonique.

L'hydrolyse du noir 4 fois quinonique se fait de même façon au moyen de l'acide sulfurique dilué, à la température de 200°. On obtient ainsi, en même temps qu'une molécule d'ammoniaque, une substance noire de constitution

$$C^6H^5 - N = C^6H^4 = N - C^6H^4 - N = C^6H^4 = N - C^6H^4 - N = C^6H^4 = N - C^6H^4 - N = C^6H^4 = O$$

qui ne verdit pas au gaz sulfureux et qui donne, avec l'acide sulfurique concentré, une solution d'un violet plus bleu que le noir d'aniline.

Emeraldine. — Le nom d'éméraldine a été d'abord donné par différents auteurs au produit vert obtenu par oxydation de l'aniline au moyen du chlorate, et devenant bleu en bain alcalin. Les recherches précédentes ont montré que l'oxydation de l'aniline par le chlorate fournit le noir 3 fois quinonique.

Caro (*Verhandl. d. Gesellsch. deut. Naturforscher und Aerzte*, Frankfurt (II), p. 119, 1896), puis Willstaetter et Moore (*Berl. Ber.*, t. **40**, p. 2665, 1907) ont aussi nommé éméraldine le produit de polymérisation de la diminobenzoquinone, sans établir son identité avec le produit tinctorial. Ils avaient en outre montré que cette polymérisation fournit une imine bleue de constitution :

$$C^6H^4 - NH - C^6H^4 - NH - C^6H^4 - N = C^6H^4 = NH$$

Les auteurs proposent de réserver le nom d'éméraldine à cette dernière substance.

Les réactions de cette éméraldine sont différentes de celles du noir 3 fois quinonique. Tandis que ce dernier est insoluble dans l'alcool et dans le chloroforme, l'éméraldine se dissout un peu dans l'alcool et est assez soluble dans le chloroforme. L'éméraldine donne avec l'acide sulfurique concentré une solution rouge carmin, et le noir 3 fois quinonique une solution rouge violet. L'éméraldine est décolorée par le sulfure d'ammonium, tandis que le noir ne l'est pas.

Technique du noir d'aniline. — Les recherches qui précèdent permettent de ramener la teinture en noir d'aniline aux deux cas suivants :

1° L'aniline est transformée directement par oxydation en une combinaison de la série C^{18}. C'est le cas de l'oxydation en présence des acides minéraux ;

2° Par oxydation en présence des acides faibles, comme l'acide tartrique ou l'acide lactique, il se forme d'abord la combinaison en C^{21} bleue et rouge de Willstaetter et Moore, puis cette combinaison se polymérise sous l'influence de la chaleur pour donner le noir d'aniline.

P. CARRÉ.

III. — **PHTALÉINES ET LEURS SELS (Sur les réactions et la théorie)**, par MM. **S.-F. ACREE** et **E.-A. SLAGLE** (*Am. Chem. Journ.*, t. **42**, p. 115; 1909).

Les auteurs discutent les diverses constitutions attribuées jusqu'à présent aux phtaléines et à leurs sels colorés. Ils trouvent insuffisantes les théories de l'halochromie de Bayer (*Berl. Ber.*, t. **38**, pp. 570, 1156, 1905) et de la dissociation électrolytique d'Ostwald (*Lehrb. d. Allgemein. Chem.*, p. 462 ; 1891). Ils admettent que les sels colorés de l'aurine, de la phénolphtaléine, etc., ne sont pas des sels quinoniques, mais des sels quinophénoliques :

$$KO - C^6H^4 - \underset{|}{C} = C^6H^4 = O.$$

Cette façon de voir permet d'expliquer l'alcoylation des sels alcalins de la phtaléine et de la fluorescéine ; le phénomène de la coloration et la réaction d'alcoylation correspondraient respectivement aux deux sels bibasiques tautomères :

$$NaO - C^6H^4 - C = C^6H^4 = O)(C^6H^4 - CO^2Na)$$

Coloré.

$$\rightleftarrows (NaOC^6H^4)^2 = C < \begin{matrix} C^6H^4 \\ O - \end{matrix} > CO$$

Incolore

Dans le cas de la fluorescéine, l'existence des deux formes tautomères résulte des faits suivants. Le sel de Na de l'éther monoéthylique de la fluorescéine

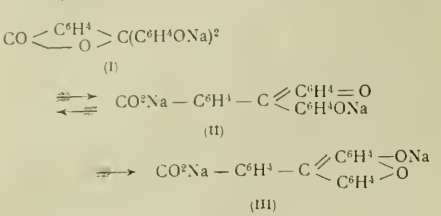
$$CO^2Na - C^6H^4 - C < \begin{matrix} C^6H^3(OC^2H^5) \\ C^6H^3O \end{matrix} > O$$

obtenu en neutralisant la soude par un excès d'éther monoéthylique de la fluorescéine, est beaucoup moins coloré que le sel de fluorescéine, et quand on le traite par l'iodure d'éthyle, il fournit un mélange de deux éthers éthyliques, dont l'un est coloré et l'autre incolore, suivant que l'alcoylation a porté sur le carboxyle ou sur l'oxhydrile. Comme ces deux éthers ne peuvent se transformer l'un dans l'autre dans les conditions où ils se forment, il faut que le sel de sodium primitif ait réagi sous les deux formes tautomères

$$CO^2Na - C^6H^4 - C < \begin{matrix} C^6H^3(OC^2H^5) \\ C^6H^3O \end{matrix} > O$$

$$\text{et} \quad CO < \begin{matrix} C^6H^4 \\ - O \end{matrix} > C < \begin{matrix} C^6H^3(OC^2H^5 \\ C^6H^3(ONa) \end{matrix} > O$$

Il est très probable que la coloration des sels alcalins de la phénophtaléine est due finalement à la production d'une troisième forme tautomère, qui résulterait d'un nouvel arrangement des groupements CO et ONa pour donner (III) :



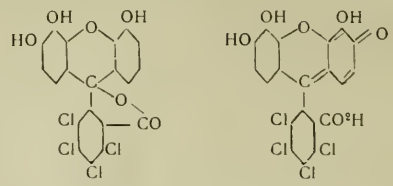
Les raisons de cette façon de voir sont les suivantes : Des sels de constitutions analogues ont été obtenus par Acree (*Am. Chem. Journ.*, t. **31**, p. 187 ; t. **32**, p. 606, 1904) dans la série des thiourazels. Des constitutions semblables ont été attribuées par Hantzsch (*Berl. Ber.*, t. **39**, pp. 1084, 3080 ; t. **40**, p. 333) aux sels des nitrophénols, de l'aldéhyde oxybenzoïque et de la p.-oxybenzophénone. La quinone et l'anthraquinone donnent, en solutions non aqueuses, avec les sels alcalins du phénol, de l'*o* et du *p*-crésols, du β-naphtol, du quinol, de la résorcine, du pyrogallol et avec la diméthylaniline des substances colorées qui sont décomposées par les acides.

Les auteurs ont en outre étudié les solubilités, dans la soude, de la phtaléine et de son dérivé tétrabromé et du *p*-oxydiphénylphtalide. Les quantités de soude exigées pour la dissolution des deux premières substances sont notablement inférieures aux quantités théoriques, ce qui peut s'expliquer par la formation de sels acides. L'éther éthylique de la tétrabromophénolphtaléine se dissout dans la proportion de soude sensiblement théorique. Le *p*-oxydiphénylphtalide est un acide très faible, qui exige, pour se dissoudre, beaucoup plus de soude que la quantité théorique ; son *dérivé dibromé* se dépose de sa solution acétique en cristaux blancs fusibles à 199° ; méthylé par l'iodure de méthyle en présence de soude ou par le diazométhane, il fournit le même *éther méthylique* $C^{21}H^{15}O^3Br^2$, poudre cristalline blanche, fusible à 157°, ce qui montre que le sel de sodium et l'acide libre ont bien la même constitution quant à la forme lactonique, et ce qui confirme la théorie ci-dessus. Les affinités de la phénolphtaléine et du *p*.-oxydiphénylphtalide pour la soude ont été déterminées au moyen du dilatomètre de Kœchlin, en mesurant l'influence des ions OH de l'alcali sur l'acétolisation de l'acétone ordinaire en présence de ces acides faibles. La diminution de la constante de vitesse est plus grande dans le cas du *p*.-oxyphénylphtalide que dans le cas de la phénolphtaléine.

P. CARRÉ.

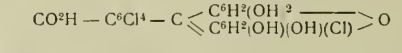
III. — **TÉTRACHLOROGALLÉINE ET DÉRIVÉS**, par MM. **W.-R. ANDORFF** et **T.-G. DELBRIDGE** (*Am. Chem. Journ.*, t. **42**, p. 183 ; 1909).

La *tétrachlorogalléine*, préparée suivant les indications de Graebe (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **238**, p. 337 ; 1887) en chauffant l'anhydride tétrachlorophtalique avec le pyrogallol à 190-200°, répond à la formule $C^{20}H^8O^7Cl^4$ et non à la formule $C^{20}H^6O^7Cl^4$; elle ne fond pas à 320°, mais se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique. Elle est très peu colorée, ce qui fait penser qu'elle possède la structure lactonique (I) ou bien est constituée par un mélange de la forme lactonique (I) et de la forme quinonique (II) :



(I) Incolore. (II) Colorée.

Elle est basique, mais un peu moins basique que la galléine elle-même ; elle fixe l'acide chlorhydrique pour donner des sels oxoniums ; son *chlorhydrate*



est une substance rouge qui cristallise avec une molécule d'acétone : il est complètement dissocié par l'eau en acide chlorhydrique et tétrachlorogalléine. La tétrachlorogalléine fixe aussi une molécule d'eau pour former ces *hydrates* $C^{20}H^8O^7Cl^4H^2O$, cristallisés en lamelles rhomboïdales rouge violet, devenant anhydre à 158°.

La préparation d'un certain nombre de sels de la tétrachlorogalléine et son éthérification directe par les alcools méthylique et éthylique montrent que ce composé renferme bien un carboxyle ; la présence de ce dernier est confirmée par l'existence d'un éther tétraméthylique coloré, dont la saponification fournit un éther triméthylique incolore, ce qui montre en même temps la présence de trois oxhydriles phénoliques dans la forme quinolique colorée.

De même que la galléine, la tétrachlorogalléine peut réagir sous les deux formes tautomères (I) et (II) ; elle donne, par exemple, un dérivé tétracétylé et une tétraphénylurétbane incolores, du type (I) ; son éther tétraméthylique peut exister sous les formes colorée (type II) et incolore (type I). L'éther triméthylique de la tétrachlorogalléine peut également réagir sous les deux formes tautomères (I) et (II) ; il fournit un dérivé monoacétylé incolore, un éther monoéthylique coloré et incolore, et des sels de sodium et d'ammonium colorés, ce qui est une grosse objection à la théorie de l'oscillation de Baeyer (Voyez *Rev. Gén. Mat. Color.*, août 1909). Cet éther triméthylique incolore se combine à l'état acide avec le gaz ammoniac et le gaz chlorhydrique pour donner des sels colorés qui régénèrent l'éther incolore à l'air, ou par action de la chaleur ; le passage de la forme lactonique à la forme quinonique peut donc s'effectuer aussi bien à l'état solide qu'en solution.

Dérivés de la tétrachlorogalléine. — *Dérivé tétracétylé* $C^{20}H^4O^7Cl^4[C^2H^3O]^4$, obtenu par action de l'anhydride acétique ou la tétrachlorogalléine, se dépose de sa solution benzénique en cristaux blancs, fusibles à 261°, très solubles dans l'acétone et l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; réduit par le zinc et l'acide acétique, en présence d'une petite quantité de sulfate de cuivre, il fournit le *dérivé tétracétylé de la tétrachlorogalléine* $C^{20}H^6O^7Cl^4[C^2H^3O]^4 + 1,5\ C^2H^6O$, cristaux blancs fusibles à 221-222°, solubles en rouge dans l'acide sulfurique concentré.

Tétraphénylurétbane $C^{20}H^4O^7Cl^4[C^6H^5NHCO]^4$, obtenu par action de l'isocyanate de phényle pur, la tétrachlorogalléine se dépose de sa solution dans l'éther en cristaux incolores, qui se décomposent à 182°.

Éther monométhylique $C^{20}H^7O^7Cl^4[CH^3]$, obtenu en

chauffant la tétrachlorogalléine avec une solution à 3 p. 100 d'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique, se dépose de sa solution benzénique en cristaux qui se colorent à 230-240° et qui fondent en se décomposant vers 285-290°, très solubles dans les solvants usuels, moins solubles dans l'éther et dans le benzène; se comporte envers les alcalis comme la tétrachlorogalléine, mais se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant une solution rouge, tandis que la tétrachlorogalléine ne se dissout pas. Il est intéressant de remarquer la formation de ce composé par éthérification directe, car la tétrachlorogalléine, dont les deux positions ortho par rapport au carboxyle sont substituées, ne devrait pas, suivant la règle de Meyer, pouvoir s'éthérifier; à ce point de vue, la tétrachlorogalléine diffère de son isomère, l'oxyhydroquinone-tétrachlorophtaléine, qui ne peut s'éthérifier directement. Son *chlorhydrate* $C^{20}H^7O^7Cl^4(CH^3)$ HCl est plus stable que le chlorhydrate de la tétrachlorogalléine. Son *dérivé tétracétylé* $C^{20}H^5O^7Cl^4(CH^3)(C^2H^3O)^4$ forme des cristaux incolores, fusibles en se décomposant à 254°. *L'éther éthylique* de la tétrachlorogalléine $C^{20}H^7O^7Cl^4(C^2H^5)$, obtenu en chauffant la tétrachlorogalléine avec l'alcool chlorhydrique, forme des cristaux fusibles en se décomposant vers 275-280°; il n'a pu être obtenu par action de l'iodure d'éthyle sur le sel monopotassique de la tétrachlorogalléine.

Ether triméthylique $C^{20}H^5O^7Cl^4(CH^3)^3$, obtenu en traitant la tétrachlorogalléine par le sulfate de méthyle en présence de soude, ou par l'iodure de méthyle en présence de méthylate de sodium, se dépose de sa solution dans l'alcool en cristaux blancs fusibles à 253-254°, donne avec l'éther, le chloroforme et le benzène des solutions incolores, tandis que ses solutions dans l'alcool et dans l'acétone sont colorées en rose; son *dérivé monoacétylé* $C^{20}H^4O^7Cl^4(CH^3)^3(C^2H^3O)$ forme des cristaux incolores fusibles à 221°.

Ether tétraméthylique $C^{20}H^4O^7Cl^4(CH^3)^4$, se forme en même temps que l'éther triméthylique dans la méthylation de la tétrachlorogalléine, se dépose de sa solution dans l'alcool dilué en cristaux rouges fusibles à 217°. Il paraît pouvoir se transformer dans la forme tautomère incolore, par ébullition avec les solvants. Par saponification, il donne l'éther triméthylique incolore. Son *chlorhydrate* $C^{20}H^4O^7Cl^4(CH^3)^4HCl$ est rouge.

P. CARRÉ.

III. — **DIMÉTHYLANILINE-PHTALÉINE et phtaléines basiques analogues**, par MM. **O. FISCHER** et **F. ROMER** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 2934; 1909).

Lorsqu'on prépare la diméthylaniline-phtaléine par condensation de l'anhydride phtalique avec la diméthylaniline en présence de chlorure de zinc, on obtient une masse fondue blanc verdâtre, qui devient incolore quand on reprend par l'eau. Il semble résulter des recherches de divers auteurs que ce changement de coloration est dû au passage de la forme lactonique à la forme quinonique, c'est-à-dire au vert malachite *o*-carbonique. La diméthylaniline-phtaléine prend une coloration bleu verdâtre sous l'influence de beaucoup de réactifs, autres que le chlorure de zinc, comme une petite quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide formique, différents phénols, etc.; mais, dans tous les cas, cette coloration disparaît par dilution avec l'eau. Les éthers du vert malachite o-carbonique, qui possèdent aussi une belle couleur bleu verdâtre, sont beaucoup plus stables. La préparation de ces éthers, brevetée par Gillard, Monnet et Cartier (voyez Friedländer, V, 214), est encore peu connue. Ces éthers peuvent se préparer par l'une des deux méthodes suivantes :

On chauffe 2 grammes de diméthylaniline-phtaléine avec 10 grammes de chlorure de zinc sec et 10 centimètres cubes d'alcool méthylique, 5 à 8 heures à 120-125° sous pression. On obtient ainsi une masse bleu foncé; on la reprend par l'alcool méthylique, qui, 1 à 2 jours après, abandonne environ les 2/3 de la diméthylaniline-phtaléine non transformée; la liqueur-mère renferme la combinaison bleue sous la forme de sel double de zinc très soluble; on chauffe avec un excès d'une solution alcoolique de picrate de soude et on précipite par l'eau. On obtient ainsi un précipité de *picrate du vert malachite-o-carbonate de méthyle*, qui, après cristallisation dans le xylène, forme des lamelles vert olive foncé, peu solubles dans les solvants usuels. Par cette méthode, la transformation de la forme lactonique dans la forme quinonique est toujours incomplète. Il est préférable d'opérer de la façon suivante:

2 grammes de *p*-diméthylaminobenzophénone-*o*-carbonate de méthyle sont chauffés 1 heure et demie au bain-marie avec 4 grammes de diméthylaniline et 4 grammes d'oxychlorure de phosphore. La masse bleu foncé est versée dans un mélange refroidi à 0° de 750 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'alcool méthylique, puis additionnée peu de temps après de 5 à 6 grammes de chlorure de zinc en solution aqueuse; le colorant est précipité par le sel marin, repris par l'alcool méthylique et précipité à l'état de picrate par le picrate de soude.

Afin de généraliser les résultats précédents, les auteurs ont préparé un certain nombre de phtaléines basiques par condensation de l'acide *p*-diméthylaminobenzophénone-*o*-carbonique avec quelques phénols, en présence d'acide sulfurique à 73-80 p. 100 de SO^4H^2. La *diméthylaniline-gayacolphtaléine*, $C^{23}H^{21}NO^4$, cristallise dans le benzène en tables incolores, fusibles à 172-173°. Son *dérivé benzoylé* fond à 155-156°. La *diméthylaniline-phénolphtaléine* $C^{22}H^{19}NO^3$ cristallise avec une molécule de benzène et fond à 122-123°. La *diméthylaniline pyrocatéchine-phtaléine* $C^{22}H^{19}NO^4 + C^6H^6$ fond à 135°. La *diméthylaniline-o-crésophtaléine* $C^{23}H^{21}NO^3 + C^6H^6$ cristallise en lamelles fusibles à 110-112°.

P. CARRÉ.

III. — **COLORANTS AZOÏQUES (Rapport entre la constitution chimique et la solidité à la lumière des)**, par M. **E. R. WATSON** (*Chem. Soc. Proc.*, t. **25**, p. 224; 1909).

L'auteur admet que l'altération des colorants azoïques à la lumière est due à l'oxydation de la partie de la molécule qui renferme des groupements aminés ou hydroxylés. La solidité de ces colorants est augmentée par l'introduction dans ces groupements aminés ou hydroxylés d'autres groupements qui diminuent la facilité d'oxydation.

P. CARRÉ.

III. — **CARBAZOL (Quelques dérivés du)**, par M. **P. ZIERSCH** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 3797; 1909).

Le *nitro-3-carbazol* s'obtient facilement, en traitant par l'acide nitrique concentré (D = 1,38) le carbazol en suspension dans l'acide acétique glacial. Il se forme en outre un nouveau dérivé nitré, qui est probablement le *nitro-1-carbazol*. Les dérivés aminés correspondants, obtenus par réduction au moyen de l'hydrosulfite de soude, donnent des matières colorantes rouges quand on copule leurs diazoïques avec des acides naphtol ou aminonaphtol-sulfoniques.

Le dinitrocarbazol (Brev. allem. 46438), traité par le chlore en solution acétique, fournit un dérivé dichloré.

Le dérivé diaminé correspondant à ce dernier, tétrazoté et copulé avec les acides naphtoldisulfoniques, fournit des colorants violets pour laine.

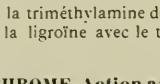
La nitration du carbazol par l'acide nitrique fumant fournit un *tétranitrocarbazol* fusible à 285°, identique à celui décrit par Ciamician et Silber (*Lieb. Ann.*, t. **285**, p. 163). Ce tétranitrocarbazol donne par réduction un *tétra-aminocarbazol*, dont les quatre groupements aminés peuvent être diazotés. Son dérivé diazoïque donne, avec l'acide amino-2-naphtol-8-sulfonique-6, une matière colorante rouge bordeaux qui teint bien la laine avec addition d'acide acétique et de sulfate de soude. P. CARRÉ.

III. — **COULEUR ET CONSTITUTION (Leurs rapports)**, par M. **A. WERNER** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 4324 ; 1909).

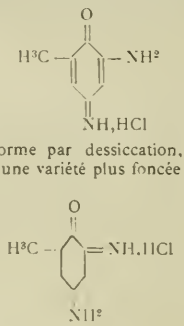
Un grand nombre de dérivés nitrés aromatiques donnent avec les carbures et avec les amines aromatiques des produits d'addition très colorés ; cette réaction pourrait servir à caractériser les carbures aromatiques. On pourrait supposer que l'addition se fait : par l'hydrogène (du noyau ou des groupements phénoliques), ou par le noyau aromatique par suite de son caractère non saturé, ou encore par le groupement nitré. Or, les dérivés nitrés non phénoliques et les dérivés nitrés qui, comme le trinitromésitylène, ne possèdent plus d'hydrogène sur le noyau, forment aussi des produits d'addition colorés avec les carbures et avec les amines ; parmi les dérivés nitrés de la série grasse, le tétranitrométhane par exemple se dissout dans le toluène avec une coloration jaune intense et dans le *m*-xylène avec une coloration jaune orangé. L'addition ne peut donc se faire que par le groupement nitré. De plus, cette réaction est spéciale aux carbures qui renferment des liaisons non saturées ; ainsi le tétranitrométhane donne des solutions incolores avec la ligroïne purifiée par traitement à l'acide sulfurique, tandis qu'il donne des solutions jaunes avec l'amylène et avec l'hexylène ; le tétranitrométhane pourrait donc servir de réactif pour déceler la présence des liaisons non saturées. Dans le cas des amines, l'addition doit se faire entre l'azote et le groupement nitré, car la triméthylamine donne une solution brun foncé dans la ligroïne avec le tétranitrométhane. P. CARRÉ.

III. — **AUXOCHROME. Action auxochrome des groupes amino et aminophényle**, par M. **J. PICCARD** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 4332 ; 1909).

L'oxydation du diamino-3-5-*o*-crésol $C^6H^2(CH^3)_1(OH)_2(NH^2)^2_{35}$, par un excès de chlorure ferrique, à — 15°, fournit un *sel d'amino-iminoquinone* rouge clair, que l'auteur considère comme étant le *dérivé para*.



lequel se transforme par dessiccation, même à basse température, en une variété plus foncée qui serait l'*isomère ortho* :



III. — **DIPHÉNYLÉTHYLÈNE (Nouvelle série de matières colorantes et leucobases dérivées du)**, par M. **P. LEMOULT** (*C. R.*, t. **149**, p. 606 ; 1909).

Par action du réactif de Grignard sur les cétones aminées ou alcoolaminées, G. Busignies (*C. R.*, t. **149**, p. 138 ; 1909) a préparé, sur les indications de l'auteur, un certain nombre de bases éthyléniques. L'emploi des dérivés magnésiens des iodures de méthyle, d'éthyle et d'isoamyle et du chlorure de benzyle, d'une part, et de la diméthylaminobenzophénone, d'autre part, a permis de préparer : le *p-diméthylaminodiphényléthylène*, fusible à 47° ; le *p-diméthylaminodiphénylpropylène*, fusible à 91° ; le *p-p-tétraméthyldiaminodiphényléthylène*, fusible à 115° ; le *p-p-tétraméthyldiaminodiphénylpropylène*, fusible à 99° ; l'*isoamylidènetétraméthyldiaminodiphénylméthane*, fusible à 61° ; le *p-p-tétraéthyl-diaminodiphényléthylène*, fusible à 102°, et le *p-p-tétraéthyldiaminodiphénylpropylène*, fusible à 56°.

Ces dérivés alcoylés du *p-p*-diaminodiphényléthylène présentent une propriété inattendue et curieuse. Ce sont des leucobases au même titre que les dérivés correspondants du diphénylméthane. Ils prennent en effet, sous l'action des oxydants, une coloration fortement marquée, et les liqueurs colorées obtenues sont capables de teindre en donnant des gammes de nuances.

L'oxydation peut se produire sous l'influence de l'air ou mieux des oxydants, comme le peroxyde de plomb, les bichromates, les permanganates, etc., en solution acide. La formation de colorant la plus caractéristique est celle qui se produit quand la liqueur acide de leucobase reçoit quelques gouttes d'une solution étendue de nitrite : le nitrite paraît agir ici uniquement comme oxydant, et la coloration est maximum lorsqu'on emploie une molécule de nitrite pour une molécule de leucobase. On obtient ainsi une coloration : verte avec le tétraméthyldiaminodiphényléthylène et avec le tétraéthyldiaminodiphényléthylène ; bleu pur avec le tétraéthyldiaminodiphénylpropylène et avec le tétraéthyldiaminodiphénylpropylène ; bleu verdâtre avec le tétraméthyldiaminodiphénylphényléthylène et bleu vert avec le tétraéthyldiaminodiphénylphényléthylène. Les produits monoaminés dialcoylés donnent des liqueurs jaune plus ou moins orangé. Ces colorants peuvent être fixés sur coton mordancé au tannin par addition de nitrite au bain contenant la fibre et la leucobase.

L'auteur a vérifié que ces composés doivent leurs propriétés de leucobases, non pas à des produits de décomposition hypothétique, mais à leur constitution propre, et que, par suite, ils forment une nouvelle série de leucobases qui répondent à la formule générale suivante :

$$\begin{matrix} H \\ R_3 \end{matrix} \!\!> C = C < \begin{matrix} C^6H^4 - N(R_1)^2 \\ C^6H^4 - N(R_2)^2 \end{matrix}$$

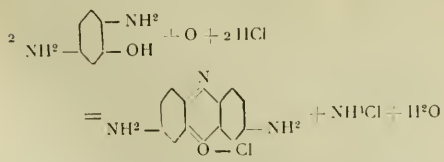
qui met en évidence un groupement éthylénique, sur lequel il paraît nécessaire que soit fixé au moins un atome d'hydrogène (Voyez aussi B. F. 388187).

P. CARRÉ.

III. — **OXY-P-PHÉNYLÈNEDIAMINE ET DÉRIVÉS DIALCOYLÉS DISSYMÉTRIQUES (Oxydation à l'air, en solution acétique de l')**, par MM. **F. KEHRMANN** et **W. POPLAWSKI** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 1275 ; 1909).

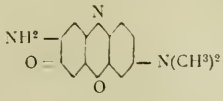
La solution aqueuse du chlorhydrate d'oxy-*p*-phénylènediamine, additionnée d'acétate de soude, fournit,

par action de l'air, une matière colorante rouge violet, fortement fluorescente, et qui est une oxazine de constitution semblable à la thionine. Cette matière colorante se forme suivant l'équation

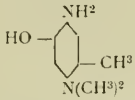


Elle est identique à la matière colorante obtenue par Kerhmann et Saager (*Berl. Ber.*, t. **36**, p. 477) par nitration et réduction de l'acétylphénazoxine.

L'oxydation de la diméthyloxy-*p*-phénylènediamine dissymétrique, dans les mêmes conditions, fournit le dérivé alcoylé correspondant au composé précédent, tandis que l'oxydation en solution alcaline donne, suivant Mochlau (*Berl. Ber.*, t. **25**, p. 1055), une matière colorante oxazinique de formule :



La diméthyloxy-*p*-toluylènediamine :



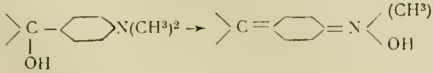
oxydée par l'air en solution acétique, fournit une matière colorante bleue. P. CARRÉ.

III. — **ROUGE PARA (Effets de — par copulation du diazo de la *p*-nitraniline sur les colorants directs pour coton**, par **E. KRASUSKI** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **8**, p. 384; 1909).

La communication de H. Stiegler (*Elsässeschen Textilblattes*, cahier 19, p. 314) sur ce sujet engage l'auteur à rappeler que la priorité de l'idée lui revient en commun avec W. Poplawski (*Pat. Anmeld.*, 30 septembre 1909; *Zeit. f. Farb. Ind.*, cahier 20, 1909). P. CARRÉ.

III. — **MATIÈRES COLORANTES (Action de la lumière sur les)**, par **M. K. GEBHARD** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 2484; 1909).

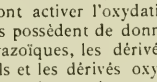
La connaissance des causes de la décoloration des matières colorantes sous l'influence de la lumière présente une grande importance au point de vue de l'obtention de colorants solides. Les causes principales de cette décoloration sont l'*oxydation* et l'*hydrolyse* de la matière colorante. Les transpositions moléculaires que peut présenter la matière colorante jouent parfois aussi un certain rôle ; ainsi les solutions de vert malachite deviennent incolores à la lumière de l'arc électrique et reprennent leur teinte primitive à la lumière ordinaire, par suite de la transposition de la base colorée en une pseudobase incolore, et réciproquement.



On peut conclure, des différentes études relatives à l'oxydation des matières colorantes à l'air, que cette oxydation se produit par le processus suivant: l'action de l'oxygène sur l'eau donne lieu à la formation de peroxydes d'hydrogène et par conséquent à la formation d'ions perhydroxylés, dont l'action produit la décoloration du colorant. Cette façon de voir est en accord avec ce fait que la présence d'un alcali (qui augmente la concentration des ions OH ou OOH), accélère la décoloration, tandis que la présence d'un acide (qui augmente la concentration des ions H) la retarde. Cette dernière assertion paraît en contradiction avec certaines données de la littérature, suivant lesquelles la présence des acides accélère la décoloration de certaines matières colorantes ; mais dans ce cas la décoloration doit être attribuée à l'acide lui-même et non à une réaction d'oxydation.

Les phénomènes d'hydrolyse qui provoquent la décoloration sont très variables avec la nature de la matière colorante, le support, les agents ajoutés et leur concentration, et aussi avec la nature de la lumière, ainsi que cela a été montré dans le cas des couleurs d'alizarine (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 1890, 1909).

L'addition de différentes substances exerce sur la décoloration une influence conforme aux observations générales précédentes. C'est ainsi que, suivant les cas, l'aldéhyde benzoïque peut accélérer ou retarder la décoloration. L'aldéhyde benzoïque s'oxyde, en effet, très facilement ; il peut se former un peroxyde



qui agira comme oxydant sur la matière colorante; mais ce peroxyde, au contact d'un excès d'aldéhyde, fournit de l'acide benzoïque, qui agira pour retarder la décoloration. Certaines huiles, comme l'essence de térébenthine, pourront activer l'oxydation, par suite de la propriété qu'elles possèdent de donner des peroxydes. Les dérivés hydrazoïques, les dérivés leucos, les phénols, les naphtols et les dérivés oxybenzéniques accélèrent également la décoloration ; cette accélération est probablement due à la formation de peroxydes ou de produits quinoniques. La cellulose et l'amidon, qui sont très employés en teinturerie, accélèrent beaucoup la décoloration des matières colorantes ; la dextrine, au contraire, retarde la décoloration, il sera donc avantageux de transformer l'amidon en dextrine toutes les fois que la dextrine pourra remplacer l'amidon. Un certain nombre de sels, les sels manganeux, les sels ferreux, retardent la décoloration, car ce sont pour les ions perhydroxylés des récepteurs plus actifs que le colorant; c'est ainsi que Manchot a pu mettre en évidence, par action de l'eau oxygénée à 0° sur le sulfate ferreux, la fixation de l'ion OOH sur le sulfate ferreux, avec formation de $Fe\begin{cases}OOH\\SO^4\end{cases}$; mais si le sel récepteur, comme l'arsénite de soude, donne un produit capable d'oxyder la matière colorante, nous observerons une accélération de la décoloration ; il y aura également accélération de la décoloration dans le cas où la matière colorante sera pour les ions perhydroxylés un récepteur plus actif que le sel mis en présence (sel de cobalt par exemple). Les peroxydes et les oxydes accélèrent beaucoup la décoloration ; dans le cas des oxydes, l'action est due probablement à la formation intermédiaire de peroxydes. Lorsque la décoloration est due à des phénomènes d'hydrolyse, les agents accélérateurs de la décoloration seront ceux qui, d'une

manière générale, accélèrent l'hydrolyse ; c'est ainsi que les acides faibles et les bases faibles, les sels alcalins et les sels acides accéléreront la décoloration ; les substances qui retardent l'hydrolyse retarderont la décoloration. P. CARRÉ.

III. — **LAQUES (Fabrication des)** (*Textile colorist*, p. 381, 1908, et 255, 1909).

La fabrication de couleurs insolubles au moyen des matières colorantes synthétiques acquiert de plus en plus d'importance. Elle permet en effet, en laquant les colorants artificiels sur différents supports minéraux, d'obtenir une infinité de teintes. Mais il est nécessaire, pour réussir la préparation de ces laques, d'opérer dans des conditions bien déterminées, qui ne se trouvent qu'après quelques tâtonnements, et qui sont variables avec la nature de la matière colorante. Il faut en outre veiller à la pureté des substances employées. Pour les préparations de laboratoire, l'emploi des récipients en verre pour la précipitation est préférable à l'usage des poteries.

Les indications suivantes donnent les proportions convenables à la préparation des laques d'un certain nombre de matières colorantes :

Procédé I. — Adopté généralement pour les colorants basiques, l'un des plus employés pour laquer les colorants suivants : *bleu de méthylène nouveau N; bleu de méthylène BB*; *violet cristallisé 5 B; chrysoïdine FF*; *brun bismarck GG; vert solide cristallisé O ; safranine G extra N. O*; *magenta I.*

Sulfate de baryum précipité sec.	10 grammes
Argile blanche	5 —

Sont parfaitement mélangés et additionnés d'une solution de :

Matière colorante	0,5 gramme
Dans eau	415 cmc.

Bien mélangés et versés, en agitant dans une solution chaude de :

Acide tannique	0,75 gramme
Et acétate de sodium.	0,75 —
Dans eau	250 cmc.

On laisse reposer, décante le liquide clair surnageant, lave au moins 2 fois, passe au filtre-presse et sèche.

Procédé II. — Appliqué aux matières colorantes du type *éosine*, plus particulièrement aux *éosines* 3 *G*, *GGF*, *L*, et au *rose bengal extra N.*

On prépare un mélange d'alumine hydraté et de blanc fixe de la manière suivante :

Alun	40 grammes
Dissous dans eau chaude	800 cmc.
Carbonate de soude anhydre	10 grammes
Dissous dans eau chaude	200 cmc.
Chlorure de baryum cristallisé	40 grammes
Dissous dans eau	800 cmc.

On mélange ces solutions et lave le précipité trois fois pour éliminer tout le chlorure de sodium. On ajoute ensuite :

Baryte	50 grammes

Et introduit dans une solution froide de :

Matière colorante	12 grammes
Dans eau	600 cmc.

Et forme la laque par addition d'une solution froide de :

Acétate de plomb	18 grammes
Dans eau	200 cmc.

On laisse reposer, décante, lave, passe au filtre-presse et sèche.

Le lavage des laques présente une grande importance, et il ne faut employer que des eaux exemptes d'impuretés mécaniques qui viendraient souiller la couleur. Lors du lavage par décantation, le précipité occupe environ le quart du volume total, et le repos du précipité demande 8 à 10 heures ; 3 lavages sont généralement suffisants; il ne reste plus alors que 1,56 p. 100 des impuretés primitives, et cette proportion est trop faible pour exercer une influence sur le ton de la couleur.

Procédé III. — Pour les colorants suivants : *orangé ENL* ; *orangé extra* ; *orangé X; laque écarlate excelsior 2 TN* ; *laque écarlate GG, R, 2 R, 3 R* ; *écarlate FR* ; *crocéine brillant R, B, BB, M, MOO, CB; amarante B*; *brun acide D* ; *magenta I*; *bleu alcalin 3 B* ; *bleu JBP ; bleu pur soluble*; *violet formyle SLB; jaune de Chine B*; *jaune naphtol S; vert laque BW*; *vert acide extra concentré N° 13.*

On dissout :

Alun.	40 grammes
Dans eau chaude	800 cmc.
Carbonate de soude anhydre.	10 grammes
Dans eau chaude	200 cmc.

On mélange ces deux solutions, en agitant constamment, et on ajoute alors une solution de :

Matière colorante.	15 grammes
Dans eau	1500 cmc.
Puis on introduit graduellement :	
Baryte.	50 grammes

Et ajoute une solution de :

Chlorure de baryum	45 grammes
Dans eau chauffée à 85°	900 cmc.

La laque se dépose au fond, on décante la liqueur surnageante, on lave par décantation, passe au filtre-presse et sèche.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on opère entre 85 et 90° F.

Procédé IV. — Applicable aux colorants du groupe *cyanol*, et plus particulièrement au *cyanol FF* et au *tétracyanol V.*

On mélange :

Baryte	100 grammes

Avec une petite quantité d'eau chaude, en une bouillie épaisse, et on ajoute une solution de :

Aluminate de soude	4 grammes
Dans eau	80 cmc.
Puis on ajoute une solution de matière colorante	2 gr. 5
Dans eau	250 cmc.
Et ensuite une solution de nitrate de plomb.	20 grammes
Dans eau	200 cmc.

On laisse reposer, décante, etc.

Pour la préparation de ces laques, il est particulièrement important de se servir d'eaux exemptes de fer.

Procédé V. — Appliqué au *vert naphtol B*, il fournit des laques très solides à la lumière.

On mélange :

Baryte	50 grammes
Argile blanche	15 —

Avec une petite quantité d'eau, et on ajoute une solution de :

Aluminate de soude	5 grammes
Dans eau	100 cmc.
Et on ajoute : matière colorante.	10 grammes
Dissoute dans eau	500 cmc.

Et on précipite la laque avec une solution de :

Acétate de plomb	25 grammes
Dans eau	500 cmc.
Et addition de lessive de soude caustique à 75° Tw.	1 gr. 5

On laisse reposer, décante, etc.

Procédé VI. — Appliqué au *bleu péri pour laine G, violet d'alizarine lanacyle B, jaune indien G; jaune diamine solide A*, et *brun oxydiamine G.*

On agite :

Baryte	100 grammes
Avec une solution chaude de carbonate de soude anhydre	6 —
Dans eau	120 cmc.

Et on ajoute, l'une après l'autre, les solutions suivantes :

Matière colorante	10 grammes
Dans eau	1.000 cmc.
Chlorure de baryum	20 grammes
Dans eau	400 cmc.
Sulfate d'aluminium	13 grammes
Dans eau	260 cmc.

On décante, lave, etc.

Procédé VII. — Appliqué à la préparation de la laque du *jaune napthol S.* Voir procédé III.

Procédé VIII. — Ce procédé consiste dans un traitement ultérieur des colorants précipités à la manière habituelle. Il est applicable au *bleu oxydiamine* 5 *G* et aux colorants analogues. La laque, précipitée ainsi qu'il a été dit dans le procédé VI, est agitée pendant quelque temps avec une solution de 2 gr. 5 de sulfate de cuivre dans 125 centimètres cubes d'eau, et abandonnée au repos pendant douze heures. Elle est ensuite lavée, à la manière ordinaire, pressée et séchée.

Procédé IX. — Applicable à la *nitraniline C.*

Ce procédé, lorsqu'il est soigneusement suivi, fournit des laques d'un très beau brillant et d'une bonne solidité. Il est curieux que l'emploi d'un même échantillon de nitraniline fournisse, suivant le fabricant et la localité, des produits de teinte variable, ce qui laisse supposer des erreurs ou des omissions. Il est difficile d'indiquer la cause de ces différences de teinte, mais il est un fait certain, c'est que, lorsqu'on emploie les mêmes produits, toutes choses égales d'ailleurs, la teinte du produit obtenu varie très peu.

Solution I :	*Nitraniline C.*	24 grammes
	Dans eau chaude	120 cmc.
	Et acide chlorhydrique à 32° Tw	66 gr. 5
	Cette solution est versée dans l'eau froide	330 cmc.

Refroidie à 60° F. et versée, en agitant constamment, dans une solution de :

	Nitrite de soude	12 gr. 5
	Dans eau	125 cmc.
	Et diluée avec de l'eau froide	1.250 cmc.
Solution II : *a*	β-naphtol dans	25 grammes
	Soude caustique à 77° T w.	25 —
b	Carbonate de soude anhydre	25 grammes
	Eau froide	250 cmc.

On mélange (*a*) et (*b*) et ajoute :

Huile pour rouge turc	15 grammes

Et en agitant, on ajoute :

Baryte	1.250 grammes
Avec eau froide	1.000 cmc.

Enfin, on verse la solution (I) dans la solution (II) en agitant constamment, on laisse reposer plusieurs heures, décante, lave deux fois par décantation, presse et sèche.

Procédé X. — Ce procédé ne diffère du précédent qu'en ce que 8 p. 100 du β-naphtol sont remplacés par le *développateur rouge C*, les proportions étant les suivantes :

β-naphtol	23 grammes
Développateur rouge C.	2 —
Soude caustique à 77° Tw.	25 —

Procédé XI. — Ce procédé est identique au procédé IX, la nitraniline C étant remplacée par 22 grammes de *nitrotoluydène C.*

Procédé XII. — Employé pour les colorants immédiats.

On fait une pâte avec l'eau de baryte	100 grammes
Puis on ajoute : *colorant immédiat*	10 —
Soude caustique à 77° Tw.	7 cmc.
La matière colorante se dissout par addition d'eau	500 cmc.
Puis on précipite par le chlorure de baryum au 1/20	10-20 cmc.

Dans le cas du *bleu ciel immédiat* et de l'*indone immédiat*, il suffit de 1/5 du poids de soude caustique indiqué, et de la moitié dans le cas du *brun soluble immédiat R R.*

Voici, d'autre part, un certain nombre de recettes qui permettent de préparer des laques rappelant les teintes de quelques couleurs minérales.

Imitation du jaune de chrome.

Une solution de sulfate d'alumine	50 grammes
Est additionnée d'une solution chaude de carbonate de soude anhydre	20 —
Et agitée, de façon à former une pâte avec : baryte	100 —
A laquelle on ajoute successivement des solutions de *jaune pulvérisé O*	10 —
Et chlorure de baryum cristallisé	80 —

La laque ainsi obtenue est très solide à la lumière et à la chaux.

On peut obtenir une imitation de jaune de chrome, de teinte plus verdâtre, avec les produits suivants :

Une solution d'alun	80 grammes
Est mélangée avec une solution de carbonate de soude	25 —
Puis agitée avec de la baryte	100 —

On ajoute alors des solutions de :

Jaune de Chine B	30 grammes
Auramine O	2 gr. 5

La couleur étant précipitée par une solution de :

Chlorure de baryum cristallisé	130 grammes

La laque obtenue est aussi solide que la précédente.

Succédané d'orangé minéral.

Baryte	100 grammes
Est mélangée avec une solution chaude de carbonate de soude	1 gr. 5

Puis avec des solutions de :

Orangé extra	0 gr. 8 — 1 gr. 2 — 1 gr. 5
Écarlate R	1 gr. 2 — 0 gr. 8 — 0 gr. 5

Et enfin avec :

Chlorure de baryum cristallisé	4 grammes
Sulfate d'alumine	3 gr. 25

Imitation de vermillon.

On mélange, de façon à former une petite pâte avec de l'eau :

Baryte	70	grammes
Orangé minéral	30	—
Puis on ajoute une solution d'*éosine G G F.*	10	—
Et on précipite le colorant par : nitrate de plomb	15	—

Succédané de l'outremer.

Baryte	100	grammes
Sont mélangés avec une solution chaude de carbonate de soude	3 gr. — 6 gr.	
On ajoute ensuite une solution de *bleu JBP*	2 gr. 5 — 5 gr.	

Puis, successivement, des solutions de :

Chlorure de baryum	10 gr. — 20 gr.	
Sulfate d'alumine	6 gr. 5 — 13 gr.	

Vert foncé solide à la lumière et à la chaux.

Sulfate d'alumine	60	grammes
Sont précipités par le carbonate de soude	30	—
Et agités de façon à former une pâte avec la baryte	100	—

On lave trois fois, puis on ajoute des solutions de :

Vert naphtol B	30	grammes
Et d'acétate de plomb à 52° Tw.	360	—

Vert brillant, de très bonne solidité à la lumière et à la chaux.

On agite avec l'eau : terre verte	100	grammes

Et on mélange avec une solution aqueuse de :

Vert brillant cristallisé extra	2	grammes

La laque se forme sans l'aide d'un agent de précipitation.

P. CARRÉ.

III. — **LAQUES (Solidité à la lumière des — préparées au moyen des colorants dérivés du goudron de houille)**, par M. **E. VALENTA** (*Chem. Zeit.*, t. **33**, p. 1165; 1909).

La croyance suivant laquelle les matières colorantes artificielles sont plus fugaces à la lumière que les matières colorantes naturelles, ne repose sur aucun fondement. En outre des couleurs d'alizarine qui permettent d'obtenir des teintes belles et solides, il existe maintenant un grand nombre de colorants qui possèdent toutes les conditions requises pour la fabrication des laques colorées : par exemple, les couleurs azophor, les azarines, le rouge lithol, le rouge permanent, les écarlates pigment, etc.

Des essais comparatifs, effectués par l'auteur avec l'alizarine et les nouvelles matières colorantes, ont montré que bien souvent ces dernières permettent d'obtenir des laques (avec support d'alumine) dont la solidité est supérieure à celles obtenues avec l'alizarine. Ces essais ont porté sur 43 colorants : 15 rouges, 10 jaunes et oranges, 4 vertes et 14 bleues et violettes. Parmi les laques préparées au moyen des matières colorantes rouges, celles obtenues avec le *rouge RL*, l'*hélio solide* et l'*hélio solide RL* (By) sont beaucoup plus solides que les laques à l'alizarine; les laques obtenues avec le *rouge alizarine 1B en pâte extra*, le *rouge solide pigment HL* et le *rouge alizarine RX en pâte* (M.L.B.) présentent une solidité égale à celle des laques à l'alizarine. Les *jaunes hélio solides CGL et GL* (By) donnent des laques très solides, et avec le *bleu hélio solide* on obtient des teintes vertes très solides. Le *violet hélio solide* (By), le *violet alizarine direct* (M.L.B.) et les *orthocyanines* sont aussi extrêmement solides. Il est également intéressant de signaler la façon dont se comporte la laque au *vert éthyle*, couleur fugace qui fournit une laque beaucoup plus solide que tous les autres verts essayés.

P. CARRÉ.

C. — *Organiques naturelles.*

III. — **CARTHAMINE (Sur la)**, par MM. **T. KAMETAKA** et **A. G. PERKIN** (*Chem. Soc. Proc.*, t. **25**, p. 223 ; 1909).

Schlieper (*Lieb. Ann.*, t. **56**, p. 362 ; 1846), qui, le premier, isola la *carthamine* du *Carthamus tinctoria*, lui assigna la formule $C^{14}H^{16}O^{7}$. Radcliffe (*J. Soc. of Dyers and Col.*, t. **13**, p. 148 ; 1907) décrit la carthamine comme formée d'aiguilles rouges irisées, fusibles à 168-169°, mais ne l'a pas analysée. Les auteurs confirment le travail de Radcliffe, mais ils pensent que le produit décrit par ce dernier était un sel de carthamine. Pour obtenir une substance pure, exempte de sels de calcium, de magnésium et de potassium, il est nécessaire de la purifier très soigneusement. La carthamine pure forme des aiguilles rouges, irisées, qui, séchées à 110°, sont extrêmement hygroscopiques et se décomposent vers 228-230°. Son analyse correspond sensiblement à la formule $C^{15}H^{14}O^{7}$. Fondue avec la potasse, elle donne de l'acide *p.*-oxybenzoïque, ainsi que l'a déjà montré Malin (*Lieb. Ann.*, t. **136**, p. 117 ; 1865). A l'état de pureté, elle paraît être beaucoup plus stable que l'on ne croyait jusqu'à présent. P. CARRÉ.

III. — **INDIGO (Sa récolte dans l'Inde)** (*Chem. Trade J.*, 13 nov. 1909).

Durant les cinq dernières années, la culture de l'indigo dans l'Inde occupait 487.200 acres. En 1908-1909, elle n'occupe plus que 237.600 acres et 214.600 acres en 1909-1910.

Le *Bengale* participe à la production de l'indigo pour une proportion de 37,1 p. 100. Il a cultivé 107.700 acres, contre 133.300 l'année précédente. La saison est défavorable. Le rendement moyen est estimé à 70 p. 100 du rendement normal, contre un rendement de 73 p. 100 l'année précédente.

Dans la région de *Madras*, la surface totale mise en culture à la fin d'août était de 41.900 acres, soit 24 p. 100 de plus que l'année précédente. Cet accroissement est généralement attribué à des pluies opportunes. La surface cultivée dans les villages autres que dans les raiyatwari est de 1.300 acres contre 1.700 acres l'année précédente. La récolte se présente dans de bonnes conditions. La quantité d'indigo produite à Madras est de 33,7 p. 100.

Dans les *provinces unies*, la surface cultivée est estimée à 31.500 acres contre 30.700 l'année précédente. Le rendement est de 80 p. 100 du rendement normal, contre 85 p. 100 l'année précédente. Leur production représente 16,7 p. 100 de la production des Indes.

Le *Panjab* cultive 32.200 acres contre 36.200 l'année précédente. Cette diminution est localisée à Multan; elle est due au manque d'eau et à la présence des sauterelles. La production de cette contrée est de 10,8 p. 100 de la production des Indes.

P. CARRÉ.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 17 MARS 1910[1]

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ A. — *Minéraux.*

Procédé d'extraction de l'alumine et de la bauxite [*A. Simon et L. Pernot*] (1re add. 11423 au B. F. 406590).

Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acide azotique [*F. L. Nathan, J. M. Thomson, W. T. Thomson*] (B. F. 406806, 6 sept. 1909-12 fév. 1910).

Procédé de préparation de l'hydrogène [*Consortium für elektrochemische Industrie g. m. b. h.*] (B. F. 406930, du 11 sept. 1909-15 février 1910).

On chauffe 2.400 grammes de soude caustique et 30 kilogrammes d'eau, puis on y introduit progressivement 2.200 grammes de silicium à 95 p. 100 et 4.000 grammes d'hydrate de chaux ; on agite ; après une heure, tout l'hydrogène théoriquement disponible dans le mélange s'est dégagé ; sans la chaux, on n'en aurait que les 4/5.

Procédé de production d'ammoniaque [*Badische*] (B. F. 406943, 11 sept. 1909-15 février 1910).

Union directe de l'azote et de l'hydrogène en présence d'un catalyseur (fer finement divisé).

Procédé de fabrication du chlorure de baryum et du carbonate de baryte [*A. Caffin*] (1re add. n° 11456, du 30 août 1909-25 février 1910, au B. F. 393880).

Emploi du magnésium pour la préparation chimique des hydrures métalliques en général et de l'hydrure de plomb en particulier [*M. J. Bouffort*] (1re add. 11493, du 9 sept. 1909-25 février 1910, au B. F. 401473).

2e add. 11494, du 9 sept. 25 février 1910.

Procédé de fabrication de l'acide nitrique en marche continue [*Badische*] (B. F. 406969, 13 sept. 1909-16 fév. 1910).

Procédé de fabrication de borates contenant de l'oxygène actif [*Chemische werke v. H. Byk*] (B. F. 406974, 13 sept. 1909-16 fév. 1910).

Procédé pour la préparation de gaz nitreux concentrés au moyen d'acide nitrique hydraté [*Salpetersaüre Industrie Gesell. g. m. b. h.*] (B. F. 407133, du 15 sept. 1909-19 fév. 1910).

Perfectionnements au procédé de traitement du carbure de calcium pour obtenir ce produit sous forme de briquettes en blocs [*C. Wakefields*] (B. F. 407988, 25 sept. 1909-15 mars 1910).

Appareil catalyseur perfectionné pour fabriquer l'anhydride sulfurique [*Fab. prod. chim. Tentelewa*] (B. F. 407914, 15 oct. 1909-14 mars 1910).

Appareil à lessiver pour le traitement des minerais de zinc pauvres, en vue de la transformation du carbonate de zinc en sulfate de zinc [*G. Dantin*] (B. F. 408092, 1er oct. 1909-17 mars 1910).

§ B. — *Organiques.*

Procédé pour la préparation d'anhydrides d'acides gras, principalement l'anhydride acétique, au moyen de sels d'acides gras [*T. Goldschmidt*] (B. F. 407046, 16 sept. 1909-17 fév. 1910).

Procédé de transformation des hydrates de carbone en hydrocarbures [*A. Heinemann*] (B. F. 407204, 21 sept. 1909-22 fév. 1910).

L'hydrate de carbone est transformé en acide levulique, qui lui-même produit un dérivé du thiophène, qui, par réduction, donne l'hydrocarbure.

Procédé de production de l'acide 1.8-naphtylènediamine-4-sulfo [*F. Bayer*] (B. F. 407602, 5 oct. 1909-7 mars 1910).

En chauffant le bisulfate de la 1.8-naphtylènediamine, on la transforme en 1.8-naphtylènediamine-4-sulfonique.

Procédé d'utilisation des balles et enveloppes de grains de riz [*H. Simonin*] (B. F. 407845, du 8 janvier 1909-11 mars 1710).

La paille de riz est saccharifiée par un acide minéral.

Procédé pour la préparation d'une combinaison de tannin, d'argent et d'albumine [*R. Weill*] (B. F. 407872, du 14 oct. 1909-12 mars 1910).

Procédé pour préparer un composé sec de l'aldéhyde formique [*Chim. pharm. Laboratorium sabrir*] (B. F. 407936, 16 oct. 1909-14 mars 1910).

On mélange l'aldéhyde avec de l'extrait de malt et on sèche dans le vide.

Appareil continu pour la production de l'éther [*D. Amaratone*] (B. F. 408089, 19 oct. 1909-17 mars 1910).

Nouveau système de fabrication de cellulose au moyen de la paille et autres matières végétales [*A. Deiss et C. L. Fournier*].

1re add. 11466, du 2 septembre 1909-26 février 1910, au B. F. 404518.

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ A. — *Minérales.*

Procédé pour la production du lithopone insensible à la lumière [*Gademann et Cie* (B. F. 407642, 23 août 1909-7 mars 1910).

Mélange au lithopone, de phosphates ou de silicates alcalino-terreux et d'un alcali ou de sels alcalins.

Sulfure de zinc résistant à la lumière et aux agents atmosphériques et son procédé de fabrication [*Soc. chim. des usines du Rhône et A. Meyer*].

Le sulfure de zinc est laissé en contact, plus ou moins prolongé, avec des solutions acides diluées, ce qui a pour but de le déshydrater complètement.

Son pouvoir colorant devient supérieur à celui du sulfure de zinc ordinaire.

Procédé de fabrication de laques, vernis et autres substances servant à la peinture et contenant de la nitro-cellulose [*G. Buchstab*] (B. F. 407862, 13 oct. 1909-12 mars 1910).

On rend la nitro-cellulose ininflammable en lui ajoutant de l'acide lactique ou un lactate, de l'air, de l'oxygène, etc.

Enduit pour protéger le métal et le bois contre la corrosion ou la destruction [*W. Christian*] (B. F. 408792, 29 sept. 1909-15 mars 1910).

On applique : 1° un premier enduit, mélange de sili-

(1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres-coupons internationaux.

cate de soude, d'alun ammoniacal, un sel d'arsenic, et de la chaux ; 2° un deuxième enduit d'oxyde de zinc et de fer broyé à l'huile avec naphte et siccatif, etc.

DIVERS. — **Procédé pour peindre le fer et l'acier** [*H. de Sœldeneck*] (B. F. 407179, 20 septembre 1909-21 février 1910).

Le fer est plongé dans une solution de sel de fer, puis dans une solution d'acide chromique, ou encore le fer attaqué et chromé est séché et plongé dans un mélange d'aniline et d'huile de lin : il se forme du noir d'aniline très adhérent.

Procédé de fabrication d'une couleur à l'huile à base de magnésium [*J. Meurant*] (B. F. 406927, 11 septembre 1909-15 février 1910).

§ B. — *Organiques artificielles.*

AZOÏQUES. — **Nouveaux colorants monoazoïques et nouvelles laques à base de ces colorants** [*Act. Gesel. für Anilin-Fabrik.*] (B. F. 407903, 15 oct. 1909-14 mars 1910).

Colorants dérivés des amines :

(X = Cl., Breveté) et du β-naphtol ; la nuance de ces colorants est rouge clair et brillante. Ils conviennent à la préparation des laques.

Procédé de préparation de matières colorantes pures nitro-o-oxyazoïques [*Kalle et Cie*] (B. F. 407227, 21 sept. 1909-22 fév. 1910).

En nitrant les diazoïques 1 amino-2-naphtol-sulfoniques ou 2 amino-1-naphtol-sulfonique, il se forme toujours des composés intermédiaires, qui se précipitent avec la matière colorante. Pour les séparer, on isole les acides nitrodiazooxysulfo bruts, on les dissout dans un mélange d'eau et d'alcali et précipite, par un sel de zinc le nitrodiazooxysulfo, à l'état de sel pur, qu'on combine ensuite avec des chromogènes de l'α ou du β-naphtol.

Procédé de fabrication de matières colorantes disazoïques [*Meister*] (B. F. 407632, 14 mai 1909-7 mars 1910).

Le colorant : **1-8** amino-naphtol. **3-6** (*H*) ou **4-6** (*K*) disulfonique + 2 mol. *o*-nitrodiazobenzène, teint la laine en noir vert.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 407692, du 7 oct. 1909-8 mars 1910).

On combine, en milieu alcalin, les diazo des éthers aminodiaryliques avec le **2** amino **8** naphtol **6** sulfo ou ses dérivés dans l'aminogène et sulfone, s'il y a lieu, les colorants fermés. Ceux-ci teignent la laine, sur bain acide, en brun solide.

THIOINDIGO. — **Procédé de préparation de matières colorantes sulfurées pour la teinture en cuve** [*Kalle*] (B. F. 407224, 21 sept. 1909-22 février 1910).

L'acide : naphtaldéhydique : $C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}COH\\COOH\end{matrix}\right.$

dérivés de l'acénaphtène quinone :

$$C^{10}H^{6}\left\langle\begin{matrix}C\left\langle\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}\right.\\|\\CO\end{matrix}\right.$$

se condense avec le 3 oxy-thionaphtène ou dérivés et se transforme en colorants purs insolubles teignant sur cuves.

Procédé de préparation de nouveaux produits de réduction de l'acénaphtène quinouimine et de leurs composés de matières colorantes teignant sur cuve [*Kalle et Cie*] (B. F. 407225, 21 sept. 1909-22 février 1910).

On réduit l'acénaphtène par des réducteurs alcalins jusqu'à formation d'un corps peu soluble donnant des sels alcalins bleu foncé, ou d'un autre corps dont les sels alcalins sont bleu violet. Ce dernier produit est condensé avec l'indoxyle, le 3 oxy-thionaphtène, etc.

Procédé de préparation de nouvelles combinaisons susceptibles d'être transformées en matières colorantes [*Kalle*] (B. F. 407226, du 21 septembre 1909-22 février 1910).

On chauffe à reflux, 7 kgr. 300 isatine, avec 7 kgr. 500 3 oxy-thionaphtène et 60 litres d'alcool. Après dissolution complète, on laissera refroidir, filtre et sèche. Le produit cristallin orange, traité par la soude, donne une matière colorante rouge.

Procédé de bromuration des matières colorantes de la série thioindigo [*Kalle*] (B. F. 407228, 21 sept. 1909-22 février 1910).

On brome, en solution sulfurique ou chloro-sulfurique, avec la quantité théorique de brome.

ANTHRACÈNE. — **Mode de production de nouveaux colorants anthracéniques teignant en cuve ainsi que de matières premières pour leur fabrication** [*Soc. industrie chimique*] (B. F. 407593, 4 janvier 1909-4 mars 1910).

Les acides benzylbenzoïques de la formule :

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix}CH^{2}-R\\COOH\end{matrix}\right. \quad (R = C^{6}H^{4}Cl, C^{6}H^{5}CH^{3}, \text{etc.};)$$

par des agents de condensation, fournissent des anthranols différant de ceux obtenus par réduction des dérivés anthraquinoniques. Ces anthranols condensés avec de la glycérine conduisent à des benzanthrones identiques aux benzanthrones connus. Par fusion avec des alcalis, on a finalement des colorants teignant en violet et bleu le coton, sur cuve alcaline.

VIII. — **IMPRESSION**

§ B. — *Machines et appareils.*

Dispositif pour faire les impressions à intervalles réguliers sur le papier, la toile et tous autres produits analogues [*C. Marazzi et A. Thibault*] (B. F. 406886, 9 septembre 1909-14 février 1910).

Rouleau d'impression [*S. Torii*] (B. F. 407725, 5 octobre 1909-9 mars 1910).

Emploi, pour l'impression, de rouleau en verre.

AVIS

Nous sommes heureux de faire savoir que l'incendie qui a éclaté, le 10 mars dernier, dans l'établissement de MM. Le Saché, Virvaire et Cie, les constructeurs bien connus de machines pour le blanchiment, la teinture, l'impression et l'apprêt, le blanchissage et la désinfection, n'a pas eu l'importance que les journaux quotidiens lui ont donnée. Les ateliers de construction sont restés indemne ; une partie des archives, l'ateliers d'emballage et le magasin ont seuls souffert du sinistre.

Aussi les ateliers, après un chômage de quelques jours, ont repris leur activité et sont à même de continuer les commandes en cours et d'exécuter toute nouvelle commande qui leur parviendra.

Ce numéro a été mis à la poste à Tours, le 2 avril, à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE.

Tours. — Imprimerie E. ARRAULT ET Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année | N° 161. — Tome XIV | 1er Mai 1910

SUR UNE NOUVELLE MACHINE A TEINDRE LES ÉCHEVEAUX EN INDIGO

Cette machine a été inventée par MM. Jean et Louis Regordosa, de Barcelone. Son but est de teindre mécaniquement les écheveaux dans les cuves à indigo, quelle que soit la façon dont elles sont préparées : à la chaux, à la poudre de zinc ou à l'hydrosulfite.

La machine est indépendante des cuves, elle est montée sur des galets roulant sur des rails placés sur la partie supérieure de la paroi des cuves. Le mouvement est transmis aux divers organes par un moteur électrique, qu'il suffit de relier par deux fils, à une source quelconque d'électricité.

Le principe de la machine à teindre Regordosa est le suivant : Les écheveaux sont tendus sur des châssis légers, qui se placent dans des encoches fixées sur une chaîne ou courroie sans fin, qui plonge dans la cuve et se lève à une certaine hauteur pour permettre le déverdissage : un mécanisme approprié donne aux écheveaux les secousses imitant celles que le teinturier effectue avec la main.

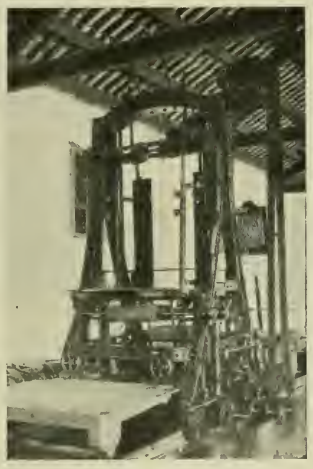


Fig. 1. — Vue d'ensemble de la machine J. et L. Regordosa.

Les figures 2 et 3 permettront de comprendre ce qui précède. Les cadres du châssis recevant les écheveaux *a* sont indiqués par les lettres *b* et b^1. Les courroies sans fin *c* sont guidées par des rouleaux c^1, *d*, d^1 et d^2, elles portent des supports-encoches *e*, lesquels, par un mécanisme convenable, saisissent et maintiennent les châssis *b* chargés des écheveaux *a*.

Les rouleaux-guides inférieurs *d*, d^1 et d^2 sont maintenus par un châssis *h*, dont les montants h^1 glissent dans des glissières *t*, de telle façon que, sous l'action des chaines, ils fléchissent et reprennent ensuite leur position première par leur propre poids.

Le mouvement de va-et-vient rectiligne des écheveaux dans la cuve, est assuré par un rouleau *r*, de longueur égale au châssis *b*, et dont le diamètre 2^1 à chaque extrémité est plus grand et correspond à la chaîne sans fin *c*. Le rouleau *r* est suspendu par la tige g^2 à l'arbre g^1, qui peut osciller sous l'action d'un levier mis en action par un bras k^1 relié au plateau *k*. Ce plateau, mis en mouvement par un moteur électrique, produit le va-et-vient du rouleau, *r* lequel agit sur les chaînes *c* et les écheveaux *a*, en leur communiquant, dans le liquide, une série de mouvements en avant et en arrière.

En mettant, de l'autre côté des écheveaux, un rouleau suspendu par les bras x^2, et relié par les tiges x^1 à la tige y^1, on peut communiquer aux écheveaux, des secousses en arrière.

La figure 1 donne une vue d'ensemble de la machine surmontant une cuve.

Les avantages de cette machine sont de divers genres. Les inventeurs affirment qu'elle permet d'obtenir une teinture absolument régulière pour tous les écheveaux, teints dans la même cuve, les premiers, la cuve étant neuve, ayant la même nuance que les derniers passés dans la cuve presque épuisée. En outre, la solidité de la nuance serait plus grande que celle des teintures faites à la main.

Ces résultats sont obtenus avec une disposition de changements de vitesse, qui accélère ou retarde la durée d'immersion du coton et permet d'arriver à un type de teinture, toujours le même; chaque mise sortant semblable à la précédente.

L'économie de main-d'œuvre réalisée par la machine Regordosa est considérable. Voici comment les inventeurs l'évaluent pour leur machine du type B, teignant des écheveaux de coton en bleu indigo sur cuve quelconque:

Un ouvrier peut teindre dans cette cuve 54 « mises » de coton, pesant en tout 4.400 kilo-

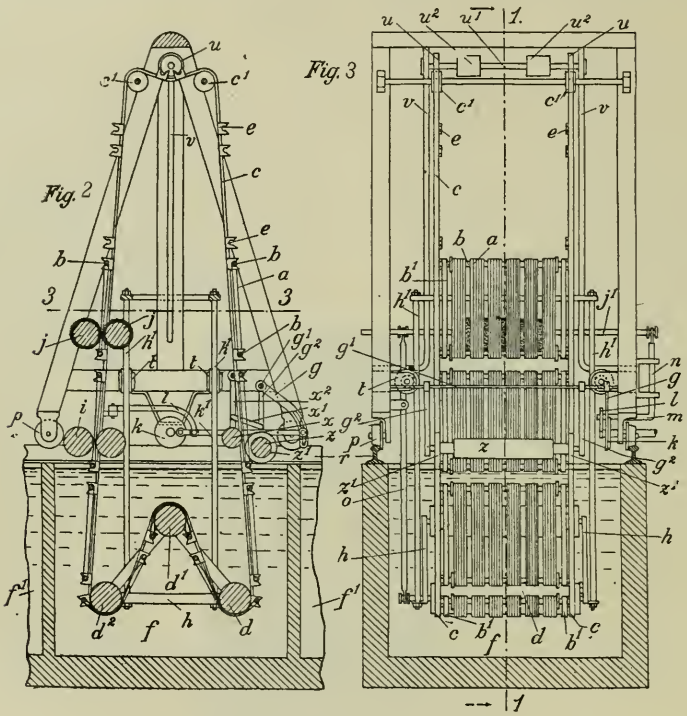
grammes, et cela dans une journée de 9 heures de travail. Son salaire journalier, à Barcelone, est de 4 francs.

Avec la machine type B, on fait passer dans la cuve 50 mises pesant 4.400 kilogrammes, toutes les 30 minutes, ce qui fait qu'en une seule journée de 9 heures, la machine teint 900 mises, ce qui représente le travail de 16 ouvriers et demi, touchant ensemble 66 francs de salaires par jour.

Or les frais qu'entraîne le bon fonctionnement de la machine sont :

Un ouvrier	4 fr.	00
Un aide	2	50
Apprentis pour apprêter le coton	4	00
Force motrice nécessaire pendant 9 heures	2	50
Total	13 fr.	»

L'économie journalière réalisée sur la main-d'œuvre est donc de 66 — 13 = 53 fr.



Machine Regordosa pour teindre les écheveaux en indigo à la continue.
Fig. 2, coupe 1-1; fig. 3, coupe transversale.

C'est-à-dire 16.000 francs par an.

De cette somme il y a lieu de déduire l'amortissement de la machine, l'intérêt du prix d'achat et les dépenses d'entretien, de graissage, etc.

La marge de l'économie réalisée reste encore large, si les chiffres indiqués par les inventeurs représentent bien ceux de la pratique.

Pour arriver à une teinture présentant les meilleures garanties de solidité, d'unisson et de régularité, MM. Jean et Luis Regordosa recommandent de faire débouillir le coton, pendant 6 à 8 heures, en chaudière fermée, sous une pression de 2 à 2 atmosphères et demie (1 à 1 kilogramme et demi) avec du carbonate de soude (50 kilogrammes de sel Sovay) et du savon (6 kilogrammes) pour 100 kilogrammes de coton.

Il est nécessaire aussi que les cuves soient bien réduites.

Ces conditions ne sont pas absolument indispensables, mais, quand elles sont remplies, le travail de la teinture en est facilité et elle est bien homogène.

Un certain nombre de machines Regordosa fonctionnent en Espagne, en Italie et en Angleterre, à la satisfaction des intéressés, d'après ce qui nous a été indiqué.

SUR LES COLORANTS EMPLOYÉS DANS LA FABRICATION DES PRODUITS ALIMENTAIRES

Par M. BÉHAL (1).

A Monsieur le Président du Conseil, ministre de l'Intérieur et des Cultes.

Dans votre lettre datée du 25 novembre 1909, et conformément aux dispositions de l'article 7 du décret du 28 juillet 1908, pris en exécution de la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes, vous avez bien voulu demander l'avis de l'Académie de médecine sur les matières colorantes dont l'emploi peut être autorisé dans la fabrication des liqueurs et sirops.

Votre lettre nous informe que M. le Ministre de l'Agriculture vous fait observer que l'avis formulé ne doit pas concerner uniquement les liqueurs et sirops, mais doit s'appliquer également aux colorants employés dans la fabrication de tous les produits alimentaires pour lesquels des règlements sont encore en préparation, et vous avez bien voulu nous donner communication de cette lettre, ainsi que de diverses pièces, dont voici, la nomenclature :

Liste des matières colorantes,
Décret du 28 juillet 1908,
Arrêté du 4 août 1908,
Circulaire de M. le Ministre de l'Agriculture,
Imprimés divers.

Monsieur le Ministre,

Les questions qui nous sont posées doivent recevoir des solutions différentes, suivant que l'on se trouve en présence de substances alimentaires destinées à la consommation journalière ou de pâtisseries, bonbons ou liqueurs qui ne sont absorbés qu'en petite quantité et d'une manière irrégulière. Pour montrer quelles sont les raisons qui ont guidé la Commission dans ces décisions, il nous paraît utile de résumer l'état de la question. Nous mentionnerons d'abord les avis des Commissions du Comité consultatif d'hygiène, puis les travaux faits sur la toxicité générale des matières colorantes et sur la toxicité cellulaire, et nous tirerons des conclusions de ces recherches. Nous passerons ensuite en revue les conditions qu'il nous paraît nécessaire d'imposer pour l'emploi restreint de ces matières colorantes.

Déjà Würtz, dans le *Recueil des travaux du Comité consultatif d'hygiène* 1880, p. 208), disait, au nom de la Commission, que les avis sur la toxicité des matières cotorantes dérivées de la houille étaient partagés; qu'un certain nombre d'entre elles pouvaient renfermer des impuretés toxiques; et, dans le rapport supplémentaire du 25 octobre 1880, il concluait au rejet de la fuchsine, de ses dérivés immédiats, tels que le bleu de Lyon, de l'éosine, des matières colorantes renfermant au nombre de leurs éléments des vapeurs nitreuses, telles que le jaune Victoria, le jaune de naphtol, des matières colorantes préparées à l'aide des composés diazoïques, tels que la tropéoline et le rouge de xylidine. Dans les rapports du 14 août et du 4 septembre 1882, il concluait au rejet de la coloration des vins avec la fuchsine acide ou les azoïques. Dans un rapport de Grimaux du 1er février 1886, l'auteur conclut que le violet d'aniline, utilisé pour colorer des dragées et des fondants ne peut être nocif aux doses où il est employé et qu'il n'y a pas lieu d'apporter cette gêne à l'industrie de la confiserie. Dans des rapports du 24 mai 1886 (M. Pouchet), du 31 mai 1886 (Grimaux), du 19 décembre 1887 (Grimaux), le Conseil d'hygiène considère comme nuisible l'introduction dans les vins des matières colorantes dérivées de la houille. Dans un rapport du 28 juillet 1890, M. le docteur Pouchet conclut que, pour les bonbons, les pastillages, les sucreries, les pâtes de fruits, certaines liqueurs non colorées naturellement, comme la menthe verte, en raison de leur usage restreint et de la très minime quantité de substances colorantes que ces produits renferment, l'emploi des matières colorantes dérivées de la houille, dont il donne la nomenclature, pourrait être toléré. Le 23 mars 1891, M. le docteur Pouchet conclut à l'extension à la coloration des fruits confits de l'autorisation portée au rapport du 28 juillet 1890. Dans un rapport du 7 janvier 1901, au sujet de la coloration des pâtes alimentaires, M. Ogier conclut à l'autorisation de colorer les pâtes alimentaires avec les dérivés jaunes sulfo-conjugués du naphtol. M. Muttelet, docteur ès sciences, chimiste au Laboratoire central de répression des fraudes, a, dans une série de communications faites aux *Annales des falsifications*, passé en revue, dans une étude fort bien faite, les matières colorantes qui ont été autorisées jusqu'à ce jour.

Toxicité générale. — Il n'a été fait jusqu'ici que peu de travaux d'ensemble sur la toxicité des matières colorantes dérivées de la houille. Cependant, MM. Cazeneuve et Arloing (de Lyon), MM. Cazeneuve et Lépine ont étudié, en 1887, le rouge pourpre, le rouge de rocelline et le rouge de Bordeaux B; ils ont trouvé que ces substances n'avaient qu'une action toxique extrêmement faible aussi bien rapidement qu'à longue échéance, et ils constatent que la sulfonation de la matière

(1) Rapport présenté à l'Académie de médecine au nom d'une Commission composée de MM. A. Gautier, Pouchet, Thoinot, Mosny et Béhal rapporteur.

colorante intervient pour annihiler ou détruire le pouvoir toxique. La même année, M. Cazeneuve a publié, dans les *Annales d'hygiène publique et de médecine légale* (p. 5), une extension à la liste des matières colorantes précédentes, dont voici la nomenclature: le rouge soluble, le sulfo-conjugué sodique de la fuchsine, l'orangé I, le jaune NS, le jaune soluble, l'induline, le bleu Coupier, le vert acide. Les conclusions sont que : 1° les couleurs destinées aux denrées alimentaires artificielles devront être vendues sous le cachet du fabricant, qui sera responsable de la qualité et de la nature du produit colorant qu'il verse dans le commerce; elles devront être dénommées par une appellation connue et non pas à l'aide d'un nom de fantaisie; 2° les couleurs devront être toujours pures, exemptes de sulfates, de soude et d'autres matières nuisibles ou non nuisibles; 3° le vin, le vinaigre, la bière et le beurre ne doivent pas être colorés artificiellement.

Weyl (*Die Theerfarben*, 1889) a étudié la toxicité de certaines matières colorantes, et les résultats qu'il a obtenus concordent avec ceux de M. Cazeneuve et de ses collaborateurs.

Khlopine (*les Couleurs d'aniline*, Dorpat, 1903) a étudié l'action des couleurs dérivées du goudron de houille au point de vue toxique sur l'organisme animal. Il a trouvé que, sur 50 couleurs appartenant à 10 groupes chimiques différents, 15 étaient nettement toxiques et 20 étaient suspectes, provoquant quelques troubles de la digestion, de la fonction rénale ou de l'état général. Ses conclusions mentionnent qu'il n'y a pas de rapport défini entre la composition chimique et la toxicité. Il tire la conclusion de ses expériences que, dans le cas d'une action prolongée, les couleurs d'aniline, même celles qui paraissent inoffensives, pourraient provoquer des troubles. Khlopine conclut d'une façon catégorique contre l'emploi de ces matières colorantes dans la préparation des produits alimentaires et des boissons (*Bulletin de l'Institut Pasteur*, 1904, t. II, p. 688).

Toxicité cellulaire. — M. A. Certes (*C. R.*, 1881, t. XCII, p. 425) observe que les Infusoires peuvent vivre pendant vingt-quatre à trente-six heures dans une solution très faible de bleu de quinoléine ou cyanine et que la coloration se concentre sur les granulations graisseuses du protoplasma. Sur les conseils de M. Hennegny, M. Certes a obtenu des résultats analogues avec le brun d'aniline dit brun Bismark. Ces expériences démontrent que la cellule n'est pas impénétrable aux matières colorantes durant sa vie et que certaines matières colorantes ont une action élective sur les lipoïdes : les matières colorantes employées étaient des couleurs basiques.

Th. Bokorny (Notiz über die Giftigkeit einiger Anilin farber und Anderer Stoffe, *Chemiker Zeitung*, t. XXX, p. 217, 1906) a étudié l'action de diverses matières colorantes sur différents micro-organismes. Il a trouvé que les matières colorantes d'aniline se fixent électivement sur le protoplasma et amènent la mort par imprégnation du tissu par la matière colorante. La mort du micro-organisme est d'autant plus longue à se produire que la solution est plus étendue.

Dans ces conditions, la fuchsine apparaît comme nettement toxique pour ces êtres inférieurs et pour des solutions à 0,001 p. 100 son action est encore mortelle, alors que le nitrate de strychnine n'est plus nocif aux mêmes doses. Il est évident que toute cellule qui fixera de la matière colorante en quantité suffisante sera frappée de mort.

L'introduction des matières colorantes dans l'organisme humain pourra donc amener la destruction d'un certain nombre de cellules. Si jusqu'ici ces matières colorantes ont paru inoffensives, cela tient, en grande partie, à ce qu'elles sont ingérées avec des aliments qui s'approprient eux-mêmes la matière et l'empêchent d'agir sur des cellules vivantes. Il est possible que des liquides, colorés artificiellement par ces prétendues matières colorantes inoffensives, introduits dans un estomac à jeun, puissent agir différemment en tuant une plus ou moins grande quantité des cellules les plus aptes à fixer ces matières colorantes.

Ainsi donc, les matières colorantes dérivées de la houille apparaissent souvent comme des poisons généraux, amenant, comme l'a constaté Khlopine, la mort par paralysie du cœur avec dégénérescence parenchymateuse du cœur et du foie et souvent des hémorragies stomacales et la congestion des viscères.

Par exception, le méthylorange provoque des lésions médullaires, et les couleurs de Vidal amènent l'intoxication de forme apoplectique, comparable à celle due à l'hydrogène sulfuré.

Les matières colorantes dont l'ingestion n'a point de retentissement général sur l'organisme, et que l'on considère, à cause de cela, comme inoffensives, sont des poisons de la cellule qu'elles tuent, et il paraît imprudent de les tolérer dans l'alimentation journalière.

Considérations générales. — Les conclusions du dernier mémoire de M. Cazeneuve, cité plus haut, nécessitent de notre part quelques explications :

1° L'auteur, bien que reconnaissant l'innocuité des matières colorantes qu'il a étudiées, les proscrit, avec raison, de l'alimentation. En effet, une substance peut ne pas être toxique et cependant produire des troubles sérieux dans l'alimentation. Nous n'en voulons donner pour preuve qu'un travail de M. le docteur Blarez (*Journal de Médecine de Bordeaux*, 11 avril 1886), qui mentionne que la sulfofuchsine, le rouge de Bordeaux et la sa-

franine entravent, même à des doses faibles, l'action peptonisante de la pepsine;

2° La nécessité de l'emploi d'une matière colorante pure avec un nom bien défini et responsabilité du fabricant, est justifiée par les considérations suivantes :

Les matières colorantes que vend l'industrie sont généralement dans le commerce additionnées de matières inertes et renferment aussi souvent des impuretés, qui peuvent être toxiques. C'est ainsi que Ghem [*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, 1245 et 1557 (1876)] mentionne que l'Aurantia (sel d'ammonium ou de sodium de l'hexanitrodiphénylamine) est toxique, tandis que Martius [*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, 1247 (1886)] trouve que le produit qui porte le même nom et préparé par l'Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation, ne l'est pas.

La nécessité de l'emploi d'un nom chimique défini autant que possible, se justifie parce que l'on trouve dans le commerce, parfois, sous plus de dix noms différents, une même matière colorante fabriquée par diverses maisons. Nous voyons figurer comme non toxique, dans la liste des matières colorantes dont on demande l'autorisation, le vert malachite qui est considéré comme le sulfate de tétraméthyldiamidotriphénylcarbinol, alors que le plus souvent le produit commercial se trouve à l'état de chlorozincate ou à l'état d'oxalate [Seyewetz et Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles*, p. 405 (1896)], et de plus un éther chlorhydrique et un éther sulfurique.

Lefèvre (*Traité des matières colorantes organiques artificielles*, p. 948) mentionne les mêmes dérivés.

Il n'est pas sans intérêt de dire que ces quatre produits, différents au point de vue chimique et dont deux sont certainement toxiques, l'oxalate et le chlorozincate, sont vendus sous les noms de vert malachite, de vert malachite B, de nouveau vert Victoria, de nouveau vert, de vert solide, de vert diamant P, de vert à l'essence d'amandes amères, de vert benzoïle. On pourrait y ajouter d'autres noms encore. Le plus souvent on désigne sous les noms de vert malachite, de vert diamant P, de vert acide J E E E, l'oxalate de la matière colorante; sous le nom de vert solide B, le chlorure double ferrique; sous les noms de vert Victoria, vert benzoïle, vert à l'essence, vert de benzaldéhyde, le chlorure double zincique; sous le nom de vert malachite à l'alcool le picrate; sous les noms de vert nouveau GS, de vert liquide, le sulfate; ce dernier vendu en solution acide est souvent additionné de violet de méthyle.

On voit par cet exemple combien s'impose la nécessité de désigner la matière colorante par son nom chimique, sous peine de voir se substituer, même de bonne foi, à une matière inoffensive une substance colorante possédant les mêmes propriétés tinctoriales, mais toxique.

Le docteur Lebbin a publié (*Die Giftigkeit der Farbwaaren im Sinne des Ministerial Verordnung* von 24 August 1895) une table contenant les substances toxiques et les substances non toxiques qui peuvent être utilisées comme matières colorantes, et qui est conforme aux ordonnances de police royale de Berlin. Le nombre des matières colorantes dérivées de la houille qui, d'après ce tableau, ne doivent pas être considérées comme toxiques est d'environ 425. Il est bon d'ajouter qu'un grand nombre d'entre elles figurent sous plusieurs synonymes. Trente, au contraire, sont mentionnées comme toxiques, et parmi elles plusieurs désignations s'appliquent à la même substance.

Conclusions. — Considérant les faits que nous venons d'exposer, la Commission est d'avis qu'il y a lieu de proscrire l'introduction de toute matière colorante dérivée de la houille dans les produits alimentaires. Tels sont : le pain, la viande, le lait, les huiles, le beurre, etc., et dans les boissons et les liquides de consommation journalière : vin, cidre, poiré, bière, etc.; et cette conclusion est conforme aux résolutions votées par le Congrès de chimie appliquée de Rome [1907, 5e vol., p. 436].

Pour ce qui est du caramel, de l'orseille, de la cochenille et de la décoction de chicorée, consacrés par un long usage pour colorer les eaux-de-vie d'industrie, les vinaigres, les cidres et poirés, ces substances colorantes peuvent être acceptées sans inconvénients pour ces derniers produits.

La Commission pense, d'autre part, que l'emploi de certaines matières colorantes dérivées de la houille pourra être toléré dans la pâtisserie, la confiserie et certaines liqueurs qui ne sont pas consommées journellement et qu'on n'ingère qu'en petites quantités, et cela dans les conditions suivantes :

Les matières colorantes seront reconnues inoffensives à petites doses; elles seront vendues par les fabricants sous cachet, et l'étiquette devra mentionner, à côté du nom commercial, le nom chimique présumé du corps; ces matières colorantes devront être commercialement pures.

Il serait bon, parmi les différents sels qui correspondent à une matière colorante déterminée, d'employer de préférence les sels de sodium aux sels de potassium ou d'ammonium; c'est ainsi que, pour l'éosine qui, commercialement, est vendue sous forme de dérivés sodique, potassique ou ammoniacal, on devrait de préférence utiliser le sel de sodium.

Dans ces conditions, la Commission serait d'avis de tolérer dans la confiserie l'emploi des matières colorantes suivantes :

Colorants roses :

1. *Eosine* : tétrabromofluorescéine sodée.
2. *Erythrosine* : tétraiodofluorescéine sodée.
3. *Rose Bengale* : tétraiododichlorofluorescéine sodée.

Colorants rouges :

4. *Bordeaux B* : α-naphtalène azo β-naphtol disulfonate de sodium (R).
5. *Ponceau cristallisé* : α-naphtalène azo β-naphtol disulfonate de sodium (G).
6. *Bordeaux S* : α-naphtalène 4-sulfonate de sodium azo β-naphtol disulfonate de sodium (R).
7. *Nouvelle coccine* : α-naphtalène 4-sulfonate de sodium azo β-naphtol disulfonate de sodium (G).
8. *Rouge solide* : α-naphtalène 4-sulfonate de sodium azo β-naphtol sulfonate de sodium (S).
9. *Ponceau RR* : xylène azo β-naphtol disulfonate de sodium (R).
10. *Écarlate R* : xylène azo β-naphtol sulfonate de sodium (R).
11. *Fuchsine acide* : triparaaminodiphényltolylcarbinol trisulfonate de sodium.

Colorant orange :

12. *Orangé I* : benzène sulfonate de sodium azo α-naphtol.

Colorants jaunes :

13. *Jaune naphtol S* : dinitro α-naphtol sulfonate de sodium.
14. *Chrisoïne* : résorcine azo benzène sulfonate de sodium.
15. *Auramine O* : chlorhydrine de l'aminotétraméthylparadiamidodiphénylméthonol (1).

Colorants verts :

16. *Vert malachite* : sulfate de tétraméthyldiaminotrihénylcarbinol.
17. *Vert acide J* : diéthyldibenzyldiparaaminotriphénylcarbinoltrisulfonate de sodium.

Colorants bleus :

18. *Bleu à l'eau 6 B* : triphényltriparaamidodiphényltolylcarbinoltrisulfonate de sodium.
19. *Bleu patenté* : tétraméthyldiparaamidométaoxytriphénylcarbinoldisulfate de calcium.

Colorants violets :

20. *Violet de Paris* : mélange de chlorhydrines du pentaméthyltriamidotriphénylcarbinol et de l'hexaméthyltriamidotriphénylcarbinol.
21. *Violet acide 6 B* : dimethylaminodiéthyldibenzylaminotriphénylcarbinoldisulfonate de sodium.

La Commission est d'avis de ne pas autoriser les colorants noirs (indulines et nigrosines sulfonées) qui ne représentent pas dans le commerce des corps chimiques définis et se trouvent à l'état de mélange.

Dans la pâtisserie, la décoration des produits de consommation pourra être autorisée à l'aide des substances colorantes, mentionnées ci-dessus. Les pâtes, en aucun cas, ne pourront être colorées; le IIe Congrès pour la suppression des fraudes s'est prononcé pour l'interdiction des colorants jaunes destinés à simuler les œufs (p. 6, 1re section).

Les sirops (arrêté du 4 août 1908), qui le plus souvent sont acides, destinés à des enfants et ingérés dans un estomac à jeun, ne pourront être colorés par les couleurs dérivées de la houille; la Commission fait la même restriction pour les confitures, qui peuvent être d'un emploi journalier.

La coloration extérieure des coquilles d'œufs sera tolérée par les matières colorantes ci-dessus.

Tout produit de charcuterie destiné à être ingéré ne pourra pas être artificiellement coloré par les substances dérivées de la houille.

L'Académie ne voit aucun inconvénient à continuer l'usage de l'azurage du sucre par l'outremer et de son blondissage par le caramel.

Il en est de même de la coloration légère des pâtisseries sèches et fraîches, des biscuits, fours et gaufrettes par l'orseille, la cochenille ou le carmin.

Pour la coloration extérieure des fromages, on peut accepter l'emploi des couleurs de la houille mentionnées ci-dessus et l'orseille, la cochenille, le carmin et le rocou.

Les conclusions du présent rapport, mises aux voix, sont adoptées.

ÉTUDES SUR LE BLANCHIMENT DES PAILLES

Par M. FRANCIS-J.-G. BELTZER.

(2e article)

4° *Trempage à froid, dans un bain d'hydrosulfite neutre B. A. S. F. ou blankit*, pendant deux ou trois jours.

Bain monté avec de l'eau distillée froide contenant 10 grammes de blankit par litre (blankit à 3 francs le kilogramme).

Lavage à fond.

Prix de revient pour 100 kilogrammes de paille, 15 francs.

(1) On a considéré, ici, ce corps comme dérivé d'un amino-alcool secondaire.

5° *Passage en acide oxalique* à 2 grammes par litre et séchage final, 5 francs.

Frais généraux et amortissement, 10 francs.

Total par 100 kilogrammes, 75 francs.

Dans cette marche, on remarque que le soufrage est supprimé, mais on peut, après l'opération (5) (passage en acide oxalique), continuer celles précédentes de la méthode ordinaire et terminer par l'opération du soufrage également.

Le blanc ainsi obtenu possède son maximum de pureté, et l'éclat nacré de la paille est conservé.

Remarques. — Un point très important à observer dans l'emploi de **l'hydrosulfite de soude B. A. S. F.**, c'est d'éviter les précipitations de soufre, qui se produisent quelquefois dans le bain de **blankit**; ce soufre, en se déposant sur les pailles en œuvre, non seulement ternit et obstrue leur brillant, mais jaunit et salit le blanc déjà obtenu. L'opération, dans ce cas, est manquée ; il est très difficile, en effet, de ramener les pailles ainsi souillées à leur éclat primitif.

On peut, lorsque cet accident s'est produit, passer les tresses en bain de bisulfite de soude à 10 p. 100, à la température de 70° C. environ. Le soufre déposé se dissout en grande partie dans le bisulfite ; on lave, passe en eau légèrement carbonatée, et on soufre au soufroir. On ramène ainsi quelquefois les pailles souillées de soufre précipité, mais la qualité du blanc et du brillant est toujours légèrement altérée ; la fraîcheur n'existe plus et l'aspect semble être comparable à celui des tresses conservées pendant très longtemps en magasin. Le commerce ne peut les accepter que pour des qualités secondaires.

Pour éviter ces précipitations de soufre dans le bain de blankit, il faut, en premier lieu, avoir soin d'écarter les cuves contenant les bains d'eau oxygénée, de celles contenant les bains d'hydrosulfite. Deux ateliers complètement séparés seront nécessaires. De cette façon, l'oxygène gazeux, qui se dégage des cuves à eau oxygénée, ne pourra agir sur les bains d'hydrosulfite et ne pourra précipiter le soufre à la surface de ces bains.

En second lieu, le *blankit* étant un *hydrosulfite neutre*, on devra éviter d'amener un acide trop actif dans ce bain, car l'acide hydrosulfureux serait mis en liberté; celui-ci, ne trouvant pas la quantité de base nécessaire à sa saturation, se décompose à l'air, en précipitant du soufre dans le bain. L'inconvénient déjà cité reparaît aussi dans ce cas et les pailles sont encore souillées. On évite cet autre inconvénient, en lavant convenablement les pailles sur eau oxygénée, en les traitant ensuite par des solutions d'acide oxalique à la température de 40° C. à 60° C., puis en les rinçant à fond dans l'eau douce et froide.

Les tresses ainsi traitées soigneusement, peuvent être trempées dans le bain d'hydrosulfite *B. A. S. F.* à 10 grammes par litre, sans qu'il se produise de précipitation de soufre.

Au sortir de ce bain de blankit, il est encore nécessaire de prendre des précautions, pour éviter les précipitations de soufre qui peuvent encore survenir. On trempe, ou lave les pailles à l'eau douce et froide, puis on passe dans un bain d'acide oxalique léger, pour décomposer tout l'hydrosulfite qu'elles pourraient encore contenir ; on lave et on sèche finalement.

En suivant bien ces quelques remarques, on évite la précipitation du soufre sur les tresses, ce qui est le grand inconvénient de l'emploi du blankit et des hydrosulfites divers, comme l'hydrosulfite-formaldéhyde ou *decroline*, les rongalites, etc.

On peut éviter, d'une autre façon détournée, la précipitation du soufre dans les bains d'hydrosulfite, soit en ajoutant à ces bains une petite quantité de sulfite neutre de soude ou une petite quantité d'alcali (soude ou ammoniaque), qui neutralise l'acide en excès pouvant encore être contenu dans les pailles. L'acide hydrosulfureux trouve dans ces conditions une base à laquelle il se combine, et sa décomposition, avec précipitation de soufre, est évitée.

Par l'emploi de **l'hydrosulfite de soude ordinaire**, tel que celui préparé par l'action de la poudre de zinc sur le bisulfite de soude (1), on évite les précipitations de soufre. On prépare seulement, dans ce cas, un hydrosulfite étendu avec : 40 litres de bisulfite de soude à 40° B., 100 litres d'eau froide et 3 kgr. 500 de poudre de zinc empâtée avec 10 litres d'eau froide. Ce liquide, bien agité, est étendu d'eau froide, de façon à obtenir un volume de 500 litres; on agite vivement à plusieurs reprises et on laisse déposer. Le liquide clair, décanté, est employé directement, sans addition de chaux ni de soude, pour la décoloration des pailles.

Au sortir du bain d'acide oxalique (opération 3), les tresses sont empilées dans cette cuve à hydrosulfite ordinaire, qu'on peut chauffer jusqu'à 30 à 40° C. environ sans inconvénient. [Avec l'hydrosulfite concentré *B. A. S. F.* ou blankit, il est au contraire de toute nécessité d'opérer à froid (25° C. maximum), si on veut éviter sa décomposition.]

L'hydrosulfite ordinaire jouit donc, au point de vue du blanchiment des pailles, d'une propriété intéressante, qui est celle de ne pas se décomposer aussi facilement en soufre et acide sulfureux comme l'hydrosulfite concentré *B. A. S. F.* ; mais on doit prendre d'autres précautions, souvent plus délicates, pour éviter l'obstruction du brillant et la destruction du blanc.

Le fer et *l'oxyde de fer*, contenus dans la poudre de zinc, amènent, dans les liqueurs d'hydrosulfite ainsi préparées, des sels ferreux, qui imprègnent les pailles pendant le trempage. Les tresses ainsi imprégnées, quoique bien lavées et passées en bain d'acide oxalique, au sortir des bains d'hydrosulfite, conservent encore un peu de fer, difficile à éliminer. Pendant le séchage, l'oxydation du sel ferreux se produit; les pailles deviennent alors jaune roux et se ternissent.

D'autre part, l'oxyde de zinc, passé en solution

(1) *La Grande Industrie tinctoriale*, pp. 402-407.

dans l'hydrosulfite, se fixe également dans les opérations ultérieures, de sorte que la paille ressort mate et jaune sale après séchage. Les inconvénients de l'hydrosulfite ordinaire, préparé comme ci-dessus, sont donc plus grands que ceux de l'hydrosulfite *B. A. S. F.*, lesquels sont relatifs uniquement à la précipitation du soufre. Comme on peut, avec des précautions, éviter celle-ci, je pense qu'il est préférable, malgré le prix plus élevé du blankit, de faire usage de ce dernier.

On pourrait encore préparer un hydrosulfite avec de la poudre de zinc pure ou avec de la poudre de cadmium pure, exempte de fer, mais l'inconvénient du sel de zinc et de l'oxyde de zinc précipité persisterait. Il faudrait, en ce cas, préparer un hydrosulfite de soude pur, en précipitant le zinc par une lessive de soude; mais, outre que la précipitation serait incomplète, on obtiendrait un hydrosulfite alcalin, impossible à employer pour les pailles. Celles-ci exigent l'absence complète d'un alcali caustique dans les bains de blanchiment (elles jauniraient de suite et le brillant serait détruit complètement).

L'hydrosulfite *B. A. S. F.*, préparé par l'action de l'acide sulfureux sur le sodium métal, ne présente plus ces inconvénients; en résumé, il convient mieux que tout autre pour ces opérations.

Modifications à la méthode de blanchiment au blankit. — Au lieu de donner le bain de blankit à la fin de l'opération, après le passage en eau oxygénée, on peut le donner au début. Dans ces conditions, on modifie ainsi la méthode ci-dessus et on peut encore supprimer le trempage en bisulfite de soude ou d'ammoniaque du commencement :

1° *Passage en bain d'hydrosulfite concentré B. A. S. F.* à 10 grammes par litre et à la température maxima de 20° C. Prix par 100 kilogrammes de paille . . . 15 fr.
Durée du trempage, trois ou quatre jours à froid.

2° *Lavage et passage en bain d'acide oxalique* à 3 grammes par litre, à 30-40° C., pendant une journée, rinçage et séchage. Prix par 100 kilogrammes de paille . . 10 fr.

3° *Trempage pendant trois ou quatre jours dans le bain d'eau oxygénée neutre* à 6 volumes d'oxygène, en observant les prescriptions déjà décrites pour la température (air libre ou sous pression). Prix par 100 kilogrammes de paille . . 20 fr.

4° *Lavage et passage en bain d'acide oxalique* à 2 grammes ou 3 grammes par litre. Température, 40-60° C. *Séchage final.* Prix par 100 kilogrammes de paille . . . . . 8 fr.

Frais généraux et amortissement . . 10 fr.

Total, prix de revient par 100 kilogrammes de paille . . . . . 63 fr.

Remarque I.

On peut continuer facultativement les opérations après le passage en acide oxalique, et terminer par le soufrage ordinaire ; les blancs sont d'autant plus rehaussés.

Remarque II.

L'azurage, dans la méthode à l'hydrosulfite, présente quelques difficultés inhérentes aux matières colorantes, qui se réduisent presque toutes dans les bains de blankit. Il est vrai que la coloration reparaît au séchage final, mais le colorant ayant subi une réduction plus ou moins profonde, la fraîcheur de l'azur n'est plus aussi belle, le bleu n'est plus aussi pur. On doit, dans ce cas, faire usage de colorants spéciaux, solides et vifs, ou tout au moins, si la réduction ne peut s'éviter, l'oxydation subséquente au séchage final doit faire reparaître toutes les qualités de vivacité et de fraîcheur du colorant. On introduit quelquefois le colorant dans le bain d'eau oxygénée, ou dans le bain d'hydrosulfite ; il est préférable, cependant, pour obtenir un bon unisson, comme azurage, d'introduire le bleu dans le bain d'eau oxygénée : la répartition est plus égale et les pailles ressortent mieux unies.

Pour éviter l'inconvénient de la réduction ultérieure de l'azur, lors du passage de ces pailles, déjà azurées, dans le bain d'hydrosulfite, on emploiera de préférence la modification précédente, qui permet de donner le bain d'hydrosulfite au début ; on peut même adopter la marche suivante :

1° *Passage en bain de bisulfite d'ammoniaque un jour*, à la température de 40° C. Lavage.

2° *Passage en bain de blankit à froid* à 10 grammes par litre, pendant deux ou trois jours. Lavage.

3° *Passage en bain d'acide oxalique à 2 grammes par litre.* Un jour. Température, 40° C. Lavage.

4° *Trempage en eau oxygénée à 6 volumes.* On ajoute l'azur nécessaire (bleu pur méthylène 1 10 à 1 milligramme par litre environ, suivant l'azurage désiré). Deux ou quatre jours.

5° *Passage en bain d'acide oxalique à 2 grammes par litre*, un jour, à 60° C. Lavage, séchage.

On peut terminer par un *soufrage*.

Comme on le voit, cette méthode *pour grand blanc, sur paille de Chine*, nécessite une surveillance assez active ; mais lorsque les opérations sont bien conduites, on obtient des blancs très purs et très brillants. Le prix de revient est plus élevé nécessairement que celui de la méthode pour blanc ordinaire ; il faut tenir compte de l'emploi supplémentaire de l'hydrosulfite *B. A. S. F.*, qui intervient pour une grande part; mais si on tient compte de l'emploi des vieux bains, qu'on nourrit à chaque passe comme ceux d'eau oxygénée, la dépense en blankit se trouve réduite considérablement.

On estime que 100 kilogrammes de paille consomment environ de 5 à 10 francs de blankit, suivant que les blancs sont plus ou moins poussés.

2° Blanchiment des tresses du Japon.

Le blanchiment des tresses du Japon s'opère

généralement avec plus de facilité. A traitement égal, le blanc obtenu est plus pur sur la paille du Japon que sur celle de Chine. D'un autre côté, cette paille est plus fragile et nécessite une manutention plus délicate, ce qui exige quelques simplifications dans les opérations ci-dessus décrites.

On emploie généralement, pour les tresses du Japon, de l'eau oxygénée à 4 volumes seulement et la durée de trempage est souvent réduite à deux jours.

Méthodes diverses de blanchiment des pailles à l'aide du peroxyde de sodium et des persels (PERSULFATES, PERCARBONATES, PERBORATES, etc.). *Blanchiment électrolytique.*

Quelquefois, on prépare de l'eau oxygénée à léger volume d'oxygène avec le *peroxyde de sodium.*

Eau oxygénée au peroxyde de sodium.

Pour 100 litres d'eau limpide et douce, on ajoute 3 kgr. 900 d'acide sulfurique à 66° B., on laisse refroidir ou on ajoute de la glace, puis on verse doucement, en plusieurs fois et en agitant, 3 kilogrammes de peroxyde de sodium en poudre ou en comprimés concassés.

Les bains ainsi préparés doivent avoir une réaction neutre ; s'ils étaient alcalins, on ramnéerait une légère acidité avec un peu d'acide oxalique.

Eau oxygénée au perborate de soude.

On peut encore traiter les tresses du Japon avec de l'eau oxygénée préparée à l'aide du *perborate de soude.*

Le bain est préparé en faisant dissoudre environ 50 grammes de perborate de soude par litre d'eau, puis ajoutant la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour décomposer le perborate.

D'après le procédé de A. Pouzenc, on peut préparer directement le perborate de soude et, par suite, l'eau oxygénée nécessaire au *blanchiment des pailles, par l'électrolyse* d'une solution de borax.

La solution de borate employée pour produire le blanchiment, ou pour *recueillir* le perborate qui se dépose, est dosée à 30 grammes par litre ; on forme l'orthoborate de soude dans la solution, en prenant :

80 p. 100 de borax du commerce et 20 p. 100 de soude caustique.

Cette solution conduit bien l'électricité et un faible voltage est suffisant (6 à 8 volts). L'ampérage est à déterminer et varie suivant la production et suivant les appareils employés.

Les pailles sont disposées dans une cuve à double fond, dans laquelle on amène la solution de borate de soude électrolysée. On fait passer le courant entre des électrodes en platine ; il se dégage de l'hydrogène à la cathode, et l'oxygène dégagé à l'anode se porte sur la molécule d'orthoborate pour former le perborate. Celui-ci se dépose sur les tresses et agit directement en cédant son oxygène à la matière organique. Le borate est constamment régénéré.

Quelquefois, il peut rester sur les pailles un petit dépôt poudreux de perborate de soude non décomposé ; ce fait peut se produire quand les solutions à électrolyser sont trop concentrées. Dans ce cas, on enlève les tresses et on les immerge dans un bain légèrement acide, qui décompose le perborate fixé sur la paille et dégage l'oxygène à l'état naissant directement dans les tresses. L'action est énergique et le blanchiment s'opère activement.

Eau oxygénée avec persulfates et percarbonates.

Les persulfates et les percarbonates se décomposent facilement en oxygène et sulfates ou carbonates. Ce sont des oxydants énergiques, qu'on peut employer en solutions pour le blanchiment des pailles.

Les carbonates alcalins en solution sont ionisés en ions suivant les équations :

$$2\ CO^3Na^2 = 2\ CO^3Na + 2\ Na$$

$2\ Na + 2\ H^2O = 2\ NaOH + H^2$ dégagé à la cathode.

Le percarbonate CO^3Na, en solution, régénère le carbonate CO^3Na^2 et donne de l'eau oxygénée qui agit :

$$2\ CO^3Na + H^2O = CO^3Na^2 + CO^2 + H^2O^2$$

On peut encore produire le *blanchiment électrolytique des pailles* par l'électrolyse de solutions de bisulfates alcalins ou de carbonates alcalins. Avec les bisulfates alcalins, on a l'avantage d'opérer en liqueurs acides, ce qui est préférable. Les liqueurs alcalines attaquent trop le ligneux et jaunissent les pailles. Avec le bisulfate de soude, l'électrolyse donne :

$$SO^4NaH = SO^4Na + H$$

qui, en solution, se décompose en :

$$2\ SO^4Na + 2\ H^2O = SO^4Na^2 + SO^4H^2 + 2\ H^2O^2.$$

Il est bien évident que ces diverses méthodes de blanchiment se résument toutes à la préparation d'une eau oxygénée plus ou moins active, plus ou moins économique et plus ou moins appropriée aux produits qu'on traite. Jusqu'à présent, l'eau oxygénée, préparée à la façon ordinaire, avec le bioxyde de baryum, était certainement la plus économique, mais, dans l'avenir, il faudra compter avec les procédés de blanchiment électrolytiques, qui se répandent de plus en plus dans la pratique courante.

Le procédé de blanchiment, dans ce cas, reste toujours le même ; c'est surtout le procédé de préparation d'une eau oxygénée active qui intéresse. On produit cette eau oxygénée pour ainsi dire à l'état naissant, et son activité est plus intense que celle préparée à l'état stable pour une longue période de conservation. Dans le premier cas, il faut naturellement faire agir cette eau oxygénée au fur et à mesure de sa formation, afin de l'utiliser de suite, sans perte d'oxygène actif.

Lorsqu'on utilise l'eau oxygénée à l'état stable,

on doit, par des moyens détournés, provoquer son activité ; c'est une difficulté d'utilisation, car on doit déterminer les conditions propices d'une façon plus empirique et, par suite, sans sécurité absolue.

Si nous prenons l'exemple du *blanchiment électrolytique* à l'aide de l'eau oxygénée préparée avec le borate de soude, nous constatons qu'on obtient en premier lieu un composé pouvant céder facilement son oxygène et pouvant, en solution acide ou en présence de l'eau, donner une eau oxygénée active. Les conditions de blanchiment seront par suite meilleures, soit au point de vue de l'activité ou de la durée d'action. Il faut envisager que le temps est une fonction très importante dans l'industrie. Les opérations longues et délicates constituent autant d'aléas de succès et de dépense, par la surveillance assidue et de la main-d'œuvre nécessitée pour mener à bien toutes les opérations et obtenir un produit final irréprochable. D'autre part, le temps écoulé entre celui où la marchandise est mise en œuvre et celui où elle sort, constitue une immobilisation de capital d'autant plus grande, que la durée des opérations est longue. Il faut, aussi, un capital d'établissement plus considérable, par suite d'immobilisations plus grandes de matériel ; l'amortissement de ce matériel, compté généralement à 10 p. 100, vient grever d'autant le prix de revient.

Toutes ces observations faites, nous constatons donc qu'il faut la rapidité dans les opérations. Le prix de revient sera d'autant plus bas, à égalité d'obtention d'un produit final d'aussi belle qualité.

Lorsqu'on prépare électrolytiquement l'eau oxygénée, en employant, comme véhicule, le borax, par exemple, on obtient d'abord un perborate de soude, cédant facilement son oxygène et régénérant le borax, qui peut s'électrolyser à nouveau.

Il suffit donc uniquement d'une dépense de puissance ou « travail électrique », puisque la dissolution de borax peut théoriquement servir indéfiniment. On sait que, suivant les conditions, la puissance électrique est d'un prix de revient variable. Dans le cas ordinaire d'une force hydraulique, le kilowatt-an revient à 35 ou 40 francs environ. Avec une force motrice à gaz pauvre, le kilowatt-heure revient à 0 fr. 03. On peut, avec ces données, calculer facilement les prix de revient comparatifs de l'eau oxygénée obtenue électrolytiquement et obtenue avec le bioxyde de baryum.

Quoi qu'il en soit, le blanchiment électrolytique revient à la fabrication d'une eau oxygénée, qu'on fait agir sur les pailles dans des conditions bien déterminées, en observant les détail déjà exposés précédemment.

Les tresses du Japon, traitées à l'eau oxygénée ordinaire, ou à l'eau oxygénée préparée comme ci-dessus, sont passées dans un bain d'acide oxalique à 3 grammes ou 5 grammes par litre, à la température de 40 à 50° C., pendant une journée; elles sont ensuite passées en solution faible de carbonate de soude et finalement soufrées.

Les opérations se terminent comme pour les pailles de Chine.

Le blanc obtenu ainsi est suffisant au point de vue commercial, on peut livrer un blanc mat ou un blanc azuré. Lorsqu'on désire obtenir un *grand blanc* sur paille du Japon, on doit suivre une méthode analogue à celle déjà décrite pour la paille de Chine, en faisant usage du *blankit*. Nous donnons ci-dessous la marche à suivre pour *blanc ordinaire* et grand blanc sur tresses du Japon.

Blanc ordinaire sur Japon.

1° *Trempage une journée en bain de bisulfite d'ammoniaque* à 2° B. et à la température de 40 à 50° C. Séchage ou lavage et séchage.

2° *Trempage deux jours dans un bain d'eau oxygénée neutre à 4 volumes d'oxygène* (en cuves à air libre ou en cuves autoclaves).

Température variant de 30° C. à 60° C.

(Les bains d'eau oxygénée peuvent être préparés avec le peroxyde de sodium, ou avec les persels, ou électrolytiquement.)

3° *Trempage un jour dans un bain d'acide oxalique* à 5 grammes par litre d'*eau distillée*. Température, 40 à 60° C. Lavages.

4° *Passage en bain léger de carbonate de soude.*

5° *Soufrage*. Séchage final.

Grand blanc sur Japon.

1° *Trempage un jour en bisulfite d'ammoniaque.*

2° *Trempage deux jours en eau oxygénée à 4 volumes.*

3° *Trempage un jour en bain d'acide oxalique. Rinçage.*

4° *Trempage deux jours à froid, en bain d'hydrosulfite concentré B. A. S. F.* à 10 grammes par litre. Rinçage.

5° *Trempage en bain d'acide oxalique. Rinçage.*

6° *Passage en bain de carbonate de soude léger.*

7° *Soufrage. Séchage final.*

Dans un but économique, on peut encore préparer l'hydrosulfite par l'électrolyse d'une solution de bisulfite.

On emploie, dans ce but, un appareil électrolyseur (cuve en bois de pitchpin, séparée en deux compartiments par une cloison poreuse).

Le bisulfite de soude à 35° B. est introduit dans le compartiment négatif; le compartiment positif contient de l'acide sulfurique à 10 p. 100. Les électrodes sont en charbon ou en platine. Sous l'influence du courant électrique, le bisulfite de sodium est réduit et transformé en hydrosulfite; la liqueur d'hydrosulfite est envoyée dans les cuves de blanchiment où les pailles sont empilées: elle agit sur celles-ci en régénérant le bisulfite.

La solution d'hydrosulfite, qui a servi au blanchiment, peut être électrolysée à nouveau et peut, en conséquence, servir un certain nombre de fois.

En associant le procédé électrolytique de préparation de l'eau oxygénée, à l'aide du perborate de soude, et celui de préparation de l'hydrosulfite, on

peut établir une *méthode générale complète de blanchiment électrolytique des pailles.*

Nous résumerons cette méthode ci-dessous.

Blanchiment électrolytique des pailles.

1° *Trempage en bisulfite d'ammoniaque* pendant une journée, à la température de 40° C. Séchage ou lavage et séchage.

2° *Trempage dans un bain neutre de perborate de soude.* obtenu électrolytiquement par le procédé Pouzenc (électrolyse de l'orthoborate de soude).

Durée du trempage, deux ou trois jours; température, 40 à 60° C.

3° *Acidage dans un bain d'acide oxalique* à 5 grammes $C^2O^4H^2$ par litre. Température, 60° C. Durée de l'acidage, un jour. Lavages à l'eau distillée.

4° *Trempage dans un bain neutre d'hydrosulfite de soude*, obtenu électrolytiquement par l'électrolyse du bisulfite de soude. Durée du trempage, deux jours. Température, 20° C. ou 30° C. au maximum. Lavages.

5° *Acidage dans un bain d'acide oxalique* à 2 grammes $C^2O^4H^2$ par litre. Température, 40° C. Durée de l'acidage, un jour.

6° *Passage en solution légère de carbonate de soude* à 1 gramme Co^3Na^2 par litre d'eau épurée et douce.

7° *Soufrage au soufroir.* Étendage à l'air et séchage.

Avec cette marche, on obtient un grand blanc très économique. Les opérations coûteuses en eau oxygénée et en hydrosulfite sont très réduites. La seule dépense, dans ces opérations, est la force motrice nécessaire à l'électrolyse, le borax valant seulement 50 francs les 100 kilogrammes et le bisulfite 13 francs les 100 kilogrammes, et étant en grande partie constamment récupérés.

3° Blanchiment des chapeaux de paille en vrac.

Suivant la nature des pailles employées à la confection des chapeaux, les procédés de blanchiment diffèrent.

Les *panamas*, par exemple, ne subissent pas les mêmes traitements que les *bowens*.

Les premiers sont plus faciles à blanchir, car l'uniformité de la matière première est meilleure, et, après blanchiment, on retrouve la même régularité. D'autre part, le blanc n'a pas besoin d'être aussi poussé.

Les *bowens*, au contraire, sont tressés avec des pailles de diverses qualités, présentant déjà, à l'état brut, des colorations différentes On y rencontre des tiges plus ou moins vertes, quelquefois brunes, qui, lors de la décoloration, ne tombent pas uniformément.

Les *bûches*, qui sont fréquentes dans ces qualités de paille, offrent encore une difficulté de plus à surmonter.

Nous décrirons surtout, dans la suite, les deux méthodes de blanchiment employées pour les *panamas* et pour les *bowens*; celles employées pour les chapeaux en pailles diverses sont généralement intermédiaires. Tandis que le traitement des panamas est ménagé et modéré, le traitement des *bowens* est énergique et très poussé. Il faut, d'ailleurs, obtenir sur ces dernières pailles un blanc pur laiteux, qu'on ne recherche pas pour les panamas.

Traitement des panamas en vrac

Les chapeaux sont disposés dans des cuves en bois et empilés les uns sur les autres. On recouvre le tout d'une claie, qu'on fixe avec des coins pour empêcher la masse de surnager. On fait arriver la quantité d'eau oxygénée nécessaire pour recouvrir le tout (4 vol. ou 6 vol. d'oxygène, suivant la qualité de blanc à obtenir).

Quelquefois, l'eau oxygénée est préparée avec le *peroxyde de sodium*, comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, ou avec le perborate de soude.

Le blanchiment par électrolyse convient parfaitement dans ce cas.

On observe les températures déjà indiquées pour le blanchiment des tresses de Chine ou du Japon; on peut même pousser jusqu'à 70° C. Le passage en bisulfite de soude est inutile. Après un trempage de deux à quatre jours en eau oxygénée, on lave et on sèche, ou bien on passe en bain d'acide oxalique; on lave et on trempe en bain d'hydrosulfite *B. A. S. F.* On lave, passe en bain d'acide oxalique, rince et sèche. Le soufrage est inutile. Bien souvent, on se contente seulement d'un trempage en eau oxygénée d'acidité convenable, permettant d'opérer à 60-70° C.. pour obtenir sa décomposition. On sèche et on termine par un bain d'acide oxalique à 5 grammes par litre et à 60-70° C. On rince et sèche à l'air ou à une chaleur douce, pour empêcher le jaunissement.

Traitement des bowens en vrac

On peut employer également plusieurs méthodes, suivant qu'on désire un blanc plus ou moins poussé.

La première méthode consiste en traitements successifs et alternatifs en eau oxygénée et blankit, jusqu'à l'obtention du blanc laiteux.

La seconde méthode consiste en traitements préliminaires en peroxyde de sodium, permanganate de potasse et bisulfite. On continue ensuite comme dans la première méthode.

L'eau oxygénée employée peut être celle du commerce, neutralisée avec un peu de peroxyde de sodium, si elle est trop acide. On l'emploie à 10-12 volumes d'oxygène directement.

Le blankit est utilisé en solution à 20 grammes par litre d'eau froide et douce. On y ajoute un peu de bisulfite de soude.

Détails de la première méthode.

1° *Passage en bisulfite de soude*, 10 p. 100 de

bisulfite de soude à 35° B., pour 100 litres d'eau douce. Température, 70° C. Durée du trempage, vingt-quatre heures. Séchage.

2° *Passage en eau oxygénée à 10-12 volumes d'oxygène.* Durée du trempage, trois ou quatre jours, à la température de 70° C. Le degré d'acidité de l'eau devra être calculé, de façon que son action ait lieu à 70° C. environ. On établit ce degré d'acidité par quelques expériences préliminaires.

3° *Passage en bain d'acide oxalique* à 5 grammes par litre. Durée, un jour. Température, 70° C. Lavage à fond.

4° *Trempage dans un bain de blankit* à 20 grammes par litre, pendant trois ou quatre jours, à la température de 20 à 25° C. Lavages et passage en bain d'acide oxalique.

5° *Nouveau trempage en bain d'eau oxygénée* à 10-12 volumes d'oxygène, comme l'opération 2.

On répète à nouveau la série des mêmes opérations jusqu'au n° 4, puis on passe au soufroir. Finalement, on sèche à l'air.

Comme on le voit, ce procédé est long et coûteux, mais le prix de revient peut être supporté, car le prix de vente établi est encore rémunérateur.

Détails de la seconde méthode.

Dans cette seconde méthode, on donne, au début, *un léger bain de peroxyde de sodium alcalin*, ou plutôt *d'eau oxygénée, préparée avec le peroxyde de sodium et l'acide sulfurique*, comme nous l'avons déjà décrit, mais cette eau oxygénée est légèrement alcalinisée avec l'ammoniaque.

La paille jaunit un peu, et une coloration jaune tombe dans le bain.

Cette action doit être très courte (environ trois ou quatre heures seulement). On lave et on passe dans une solution de permanganate de potasse à 5 grammes par litre.

Cette solution se décompose: il se fixe du peroxyde de manganèse sur la paille, qui devient brune. L'action est également très courte : après deux ou trois heures, tout le permanganate est décomposé et le peroxyde de manganèse est adhérent à la paille. On lave et passe ensuite en bain de bisulfite de soude, légèrement acidulé avec de l'acide sulfurique

La température adoptée est 40 à 60° C., et la durée du trempage, deux jours.

Le peroxyde de manganèse est réduit et la paille se décolore. On lave à fond à l'eau acidulée à 60-70° C., puis à l'eau froide.

On peut alors commencer les trempages en eau oxygénée et en blankit.

Remarque. — Quelquefois, le ton brun du peroxyde de manganèse reparaît au contact de l'eau oxygénée. Cet inconvénient a lieu lorsque la paille n'est pas bien lavée à l'acide après le passage en bisulfite. Il faut, dans ce cas, lorsque cet inconvénient se présente, donner un nouveau bain de soude à 70° C. On lave à nouveau dans l'eau acidulée chaude, on rince à l'eau ordinaire et on peut tremper ensuite en eau oxygénée.

Les trempages successifs en eau oxygénée et blankit s'opèrent comme dans la première méthode, mais on obtient, par les traitements préliminaires, un blanc final plus poussé.

4° Traitement des diverses pailles.

On peut modifier les deux modes de traitement extrêmes que nous avons donnés plus haut, suivant la qualité des pailles. Les *manilles*, par exemple, ou genre « manilles », peuvent être traités seulement au bisulfite de soude, eau oxygénée à 4 ou 6 volumes et blankit, ou bien, comme les pailles de Chine ou du Japon, par la méthode ordinaire.

Les *bankoks* ne subissent généralement aucun traitement pour blanchiment en vrac ; on peut les traiter en détail avec des solutions de savon et de perborate de soude.

Les *tagals* sont assez faciles à traiter ; quoique cette paille, naturellement assez blanche, se vende surtout en teint, on est quelquefois obligé, pour obtenir des nuances pâles fraîches, de donner un léger blanchiment à l'eau oxygénée et au blankit (eau oxygénée à 4 vol. d'oxygène et blankit à 10 grammes par litre).

Les chapeaux en paille ordinaire peuvent aussi se blanchir en vrac par les mêmes procédés ; on doit pour chaque genre de paille étudier la méthode spéciale qui convient le mieux. On peut entrevoir, par suite, la série de méthodes spéciales applicables à chaque sorte de paille et la difficulté d'application.

(*A suivre.*)

NOUVELLES COULEURS

Olive jaune immédiat 5 G (*L. Cassella*).

(*Ech.*, n° 78.)

Cette nouvelle marque a une nuance plus vive et plus jaunâtre que l'ancienne marque G (voir *R. G. M. C.*, t. X, 393), ses propriétés et qualités sont du même genre. Un traitement, après teinture, au bichromate de potasse et sulfate de cuivre augmente encore la solidité à la lumière de la teinte directe.

Rouge solide pour coton 4 BS extra (*Farbwerk. Mühlheim v. A. Leonhardt & Cie*).

(*Ech.*, n° 79.)

C'est un colorant substantif pour coton qui se teint en bain de sulfate de soude (10 à 30 p. 100). On rince et sèche.

Indigo MLB 5 BM, pate 20 p. 100 (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech.*, n° 82.)

La nuance et les propriétés de cet indigo bromé

N° 78. — **Olive jaune immédiat 5 G** [*C.*].

N° 79. — **Rouge solide pour coton 4 BS** [*L.*]

N° 80. — **Bleu brillant dianile 6 G** [*M.*].

N° 81. — **Bleu brillant dianile 3 G** [*M.*].

N° 82. — **Indigo M. L. B. 5 BM** (20 0/0).

N° 83. — **Bleu vert immédiat CV** [*C.*].

N° 84. — **Azurine dianile 3 G** [*M.*].

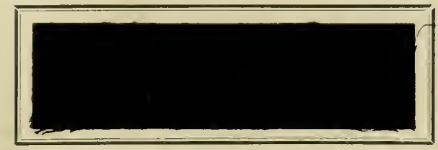
N° 85. — **Azurine dianile 3 G** traitée au cuivre [*M.*]

N° 86. — **Azurine dianile 3 R** [*M.*].

N° 87. — **Azurine dianile 3 R** développée au β-naphtol [*M.*].

N° 88. — **Oxybrun au chrome VR.**

N° 89. — **Oxybrun au chrome VN**



N° 90. — **Noir diazanile D** développé à la *m*-phénylènediamine.

N° 91. — **Noir diazanile D** développé au β-naphtol.

sont intermédiaires entre celles de l'*indigo MLB/4B* et celles de l'*indigo MLB/6B*. Son leuco-dérivé a une grande affinité pour les textiles ; la réduction a lieu dans la cuve à teinture, sans qu'il soit besoin de monter une cuve-mère.

Bleu vert immédiat CV (*L. Cassella*).

(*Ech.*, *n°* 83.)

Le ton à reflet bleu verdâtre et la solidité à la lumière de ce colorant, le rendent intéressant. Son unisson étant bon, il convient parfaitement pour nuancer les bleus et les verts immédiats.

Les teintures traitées par le bichromate de potasse et le sulfate de cuivre bleuissent, et leur solidité au lavage et à la lumière est augmentée. Si on les traite par le développateur immédiat, le tissu devient plus bleuté et plus vif.

Bleu brillant dianile 3 G et 6 G.
Azurine dianile G et 3 G et 3 R.

(*Ech.*, *n*os 80, 81, 84, 85, 86, 87.)

L'*azurine* 3 *G* est plus verdâtre et l'*azurine* 3 *R* plus rougeâtre que la marque *G* ; les propriétés tinctoriales sont d'ailleurs les mêmes.

La solubilité de ces colorants permet leur emploi dans la teinture en appareil.

La teinture s'effectue au bouillon, en bain renfermant 10 à 25 p. 100 de sel marin et 1 à 2 p. 100 carbonate de sodium, ce dernier sel peut être supprimé sans inconvénient.

L'*azurine dianile* 3 *G*, traitée par le sulfate de cuivre et l'acide acétique, devient plus verdâtre et très solide au lavage et à la lumière. Pour l'*azurine dianile* 3 *R*, cette solidité au lavage est obtenue par diazotage et développement au β-naphtol, la nuance devient bleu indigo.

Oxybrun au chrome VN et VR (*Chem. Fab. Griesheim-Elektron Werk Oehler*).

(*Ech.*, *n*os 88 *et* 89.)

Pour teindre, on prend :
4 p. 100 *oxy-brun au chrome VR*.
10 p. 100 sulfate de soude.
4 p. 100 acide sulfurique.

On entre à 50° C., chauffe lentement jusqu'au bouillon et continue pendant une heure ou plus longtemps, jusqu'à épuisement du bain. On refroidit ensuite à 70° C., ajoute 1,5 de bichromate, réchauffe lentement jusqu'au bouillon et continue pendant 30 à 40 minutes. Pour une marchandise dans laquelle le colorant pénètre plus difficilement, on commence la teinture d'abord avec 3 p. 100 d'acide acétique à 8° B. et ajoute 2 p. 100 d'acide sulfurique seulement pour épuiser le bain. La nuance du nouveau colorant donne un brun plus rougeâtre et plus intense que la marque *V* déjà connue, elle égalise aussi bien et peut par conséquent, être mélangée aux autres oxycolorants au chrome.

Les qualités de solidité de l'*oxybrun au chrome VR* peuvent être considérées comme très bonnes.

Pour l'*oxybrun au chrome VN*, on prendra :
4 p. 100 *oxybrun au chrome VN*.
10 p. 100 sulfate de soude.
3 p. 100 acide acétique 8° B.
2 p. 100 acide sulfurique.
1 1/2 p. 100 bichromate.

On teindra comme ci-dessus, en commençant la teinture seulement avec l'acide acétique ; l'acide sulfurique sera ajouté plus tard pour l'épuisement du bain.

L'*oxybrun au chrome VN* est très ressemblant comme nuance et qualités à l'ancienne marque *V*. La solidité à la lumière, à l'acide, au savon et au foulon, à la soude, au potting, au décatissage et à l'eau sont bonnes.

Noir diazanile B et D (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech.*, *n*os 90 *et* 91.)

Par diazotage et développement, ces colorants donnent des noirs bleus et des noirs noirs, le *noir D* fournissant des nuances plus bleutées et plus vives que le *noir B*. Les teintes diazotées et développées sont solides au lavage, à l'eau, aux acides : la solidité à la lumière est relative. Il faudra en tenir compte, pour les emplois.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

III. — MATIÈRES COLORANTES

III. — **COULEURS Changement des couleurs sous l'influence de la lumière artificielle**, par M. **W. ZIMMERMANN** (*Apprêt*, t. **32**, p. 161 ; 1909).

L'auteur explique pourquoi les substances colorées et pulvérisées présentent des teintes différentes à la lumière naturelle et à la lumière artificielle ; et il décrit l'action spécifique des différentes sources de lumière.

Ces différences sont souvent très grandes, particulièrement pour les mélanges de matières colorantes, et diffèrent, en outre, avec la nature des matières colorantes. Il est particulièrement important de tenir compte de cette dernière remarque, lorsqu'il s'agit de reproduire une certaine teinte, et cela non seulement dans le cas des textiles, mais aussi pour les mordants, les tons des meubles et aussi pour la décoration intérieure des appartements.

P. CARRÉ.

III. — **LE CAMPÊCHE ET SES ACTIONS SECONDAIRES**, par M. **P. HEERMANN** (*Monatschr. f. Text. Ind.*, t. 9, p. 243 ; 1909).

A côté de son action tinctoriale sur les fibres textiles, la décoction de campêche exerce, en outre, une action spécifique sur la densité, l'épaisseur, la longueur, le brillant et la solidité de la fibre. L'augmentation du poids est particulièrement importante. Toutes

ces actions secondaires jouent, pour l'enrichissement de la soie, un rôle beaucoup plus grand que pour la laine et le coton. La soie brute possède déjà pour le campêche une affinité marquée, qui est presque égale à son affinité pour les tannins. Pour la soie déjà manipulée, par exemple chargée au phosphate d'étain, cette affinité devient beaucoup plus grande, à tel point que, dans ce cas particulier, l'augmentation de poids peut dépasser 100 p. 100. La charge au tannin diminue l'affinité pour le campêche. L'état d'oxydation dans lequel se trouve le campêche joue un rôle important, spécialement dans le cas de la soie chargée au phosphate d'étain. La charge au campêche augmente notablement le volume de la soie. Les différents essais effectués par l'auteur sur des soies chargées avec diverses matières minérales et organiques le conduisent à recommander le procédé suivant: 1° former le fond de phosphate d'étain; 2° addition de campêche sous forme non oxydée; 3° traitement par le tannin; 4° teinture dans la nuance voulue.

P. CARRÉ.

III. — **MATIÈRES COLORANTES ET MORDANTS (leur influence sur l'apparence des tissus de laine)**, par **M K.** (*Deutsches Wollen Gew.*, p. 1037; 1909).

La teinture en bain acide améliore le brillant et le toucher des tissus; l'acide le plus favorable à ce point de vue est l'acide acétique, puis viennent l'acide formique et l'acide sulfurique et, en dernier lieu, l'acide chlorhydrique. Les tissus demi-laine, qui sont teints en bain neutre, ont généralement moins belle apparence que ceux qui sont teints en bain acide.

Le traitement au bichromate diminue généralement le brillant et donne un toucher rugueux. Cette influence est plus prononcée pour les tissus traités au bichromate après teinture, que pour les tissus mordancés avant teinture, et teints ensuite en bain acide. L'altération est moins prononcée quand le mordançage est fait avec addition d'acide lactique, formique ou oxalique, qui réduit plus complètement l'acide chromique du mordant.

Dans le mordançage, pour la teinture en noir campêche, l'acide sulfurique produit de très mauvais résultats; il donne un toucher rugueux et une teinte qui devient verte à la lumière, tout cela par suite d'une réduction insuffisante du mordant. On peut dire que le toucher est d'autant plus doux que le mordant est plus vert. Pour la teinture en noir campêche, il est recommandé de traiter le tissu par un bain de bisulfite et de soude, après chromage et avant la teinture; on obtient ainsi un toucher meilleur et une teinte plus veloutée.

Le toucher est moins mauvais, mais pas encore très bon, lorsqu'on remplace le mordançage au chrome par le mordançage aux sels de fer ou de cuivre, ou si l'on emploie ces sels en même temps que le tannin dans la teinture en bleu noir naphtyle. L'usage du tannin donne en général un toucher rude.

Le bois de santal et les couleurs naturelles analogues communiquent aux tissus un toucher gluant, ce que le teinturier évite en les remplaçant par leurs succédanés artificiels; ces derniers n'ont pratiquement aucun effet nuisible; la pâte d'alizarine cependant paraît donner un toucher moins bon que l'alizarine en poudre.

Pour la teinture des tissus demi-laine en bain neutre, les nouvelles couleurs duatol donnent un toucher meilleur que les vieux colorants diamines.

P. CARRÉ.

IV. FIBRES TEXTILES

A. — — *Naturelles.*

IV. — **SUBSTANCES TEXTILES (Recherches sur la charge électrique des — plongées dans l'eau ou dans les solutions électrolytiques)**, par M. **J. LARGUIER DES BANCELS** (*Comp. Rend.*, t. **149**, p. 316; 1909.)

L'auteur a déterminé la charge électrique que les textiles prennent au contact de l'eau ou, en général, des solutions électrolytiques dans lesquelles ils se trouvent plongés.

Ces déterminations ont été faites au moyen de l'appareil de M. Jean Perrin (*Comptes rendus*, 1903). Cet appareil se compose essentiellement d'un tube en **U** rempli de liquide, et qui contient dans l'une de ses branches, sous forme de diaphragme poreux, la substance qu'il s'agit d'étudier. Il suffit, dans ces conditions, de soumettre à un champ électrique le diaphragme ainsi constitué pour provoquer, en général, le débit d'une certaine quantité de liquide au travers de celui-ci. La mesure de ce débit renseigne immédiatement sur le signe et approximativement sur la grandeur de la charge dont la substance est affectée en présence du liquide qui la baigne. Les expériences ont été faites à la température de 20° environ et dans un champ mesurant environ 12 volts par centimètre.

Les textiles usuels (coton, laine et soie) prennent dans l'eau distillée une charge négative.

Si l'on plonge les textiles dans une liqueur alcaline, la charge augmente sans changer de signe. En présence de liqueurs acides, la charge diminue; elle peut même changer de signe.

La présence d'ions polyvalents modifie, d'autre part, la charge électrique des textiles, En particulier, lorsque les textiles sont plongés dans une liqueur alcaline ou dans l'eau, la charge, négative dans ces conditions, diminue sous l'action des ions positifs (Ba, Ca, In), et augmente sous celle des ions de signe opposé (sulfate, ferrocyanure).

Les textiles obéissent donc, en général, aux règles que M. Jean Perrin a établies dans ses recherches sur l'électrisation de contact.

Le mordançage du coton, au moyen du tannin, et celui de la laine, à l'aide du bichromate de potasse, n'entraînent aucune modification sensible de la charge que ces textiles prennent respectivement dans l'eau.

Les opérations de teinture provoquent, dans certains cas, une modification de la charge. Le rose de magdala fournit une solution nettement colloïdale, de signe positif. Le caractère colloïdal des solutions de bleu de méthylène est, au contraire, fort peu marqué. La charge électrique de la laine, teinte au bleu de méthylène, diminue fortement. Il se peut que ce phénomène soit dû, pour une part, à la présence des ions libres que les solutions de bleu de méthylène renferment certainement.

P. CARRÉ.

IV. — **PAPILLON DU VER A SOIE (Les acides mono-aminés du)**, par MM. **E. ABDERHALDEN** et **W. WEICHARDT** (*Z. physiol. Chem.*, t. LIX, p. 174; 1909).

Suite de l'étude précédente. Les auteurs attirent l'attention sur ce fait que le filage terminé, le ver, devenu papillon, subit des changements considérables dans ses tissus, et présente des fonctions totalement différentes, sans qu'il ait pris d'autre nourriture. S'il ne s'est produit aucun changement des acides mono-animés en

d'autres substances de même nature, ni aucune synthèse de composés azotés simples en même temps que se produit ce profond changement organique, la proportion d'amino-acides obtenus par hydrolyse des papillons doit être égale à la somme algébrique des amino-acides des vers et de ceux du cocon de soie. C'est ce que les auteurs ont approximativement vérifié. Les quantités de tyrosine, de glycocolle et d'alanine, obtenues avec les papillons, sont sensiblement moins élevées que dans le cas des vers à soie, tandis que les quantités de valine et spécialement de leucine sont plus élevées, ainsi que celles des autres amino-acides. Les auteurs se proposent de faire une étude semblable aux différents stades du développement, afin de voir si ce changement de composition se produit soudainement ou progressivement.

P. CARRÉ.

IV. — **SOIES (Hydrolyse de différentes)**, par MM. **U. SUZUKI, K. YOSMIHURA** et **R. INOUYE** (*J. Coll. Agric. Imp. Univ.*, Tokio, t. **1**, p. 59 ; 1909).

Les recherches des auteurs ont porté sur les 3 espèces de soies japonaises suivantes : *Sakusan* (Antherea Pernyi, Guer.), *Yamamai* (Antherea Yamamai, Guer.), et *Kuriwata* (Caligula japonica, Moore). Les soies brutes ont été soumises à l'ébullition pendant 2 jours avec de l'acide chlorhydrique concentré, afin de déterminer les amino-acides et les bases fournies par l'hydrolyse de ces soies. La soie *Bombyx* ordinaire a été traitée d'une manière analogue, afin de comparer les résultats obtenus qui sont rassemblés dans le tableau suivant :

ESPÈCES DE SOIE	BOMBYX	SAKUSAN	YAMAMAI	KURIWATA
Humidité p. 100	12,90	13,16	11,29	11,71
Matière sèche p. 100	87,10	86,84	88,71	88,89
100 parties de matière sèche ont fourni :				
Cendres	0,63	2,92	4,73	3,85
Partie soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant	99,14	92,21	97,07	88,34
Partie insoluble dans l'acide chlorhydrique bouillant	0,86	7,79	2,93	11,66
Azote total	18,98	18,87	17,73	16,73
Azote soluble dans l'acide chlorhydrique	18,86	16,39	17,26	15,77
Azote insoluble dans l'acide chlorhydrique	0,12	2,48	0,47	0,96
100 parties de l'azote total correspondent à :				
Azote soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant	99,34	86,87	97,34	94,26
Azote ammoniacal	4,57	2,52	3,85	4,08
Azote précipité par l'acide phosphotungstique	1,78	13,11	19,44	15,54

P. CARRÉ.

IV. — **SOIES (Composition et constitution de différentes)**, par MM. **ABDERHALDEN, G.-A. BROSSA, W. SPACK et WORMS** (*Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **62**, pp. 129-132, 142 ; 1909).

L'hydrolyse des cocons de *soie de Nièt ngo tsàm* (Chine) laisse un résidu de 1 p. 100. Le dosage de la tyrosine et des acides mono-aminés, effectué à la manière ordinaire sur 100 grammes de substance sèche et exempte de cendres, a donné : 24 grammes de glycocolle ; 18 gr. 5 d'alanine ; 7 gr. 8 de tyrosine, avec de petites quantités d'acide glutamique, d'acide aspartique, de leucine, de sérine, de proline et de phénylalanine.

La *soie tussah* indienne renferme en moyenne 16 p. 100 de gomme. L'hydrolyse de cette soie dégommée laisse un résidu de 16 p. 100, qui peut être réduit à 6 p. 100 par un traitement plus énergique. 100 grammes de soie sèche et exempte de cendres ont fourni : 9 gr. 5 de glycocolle ; 24 grammes d'alanine ; et les autres amino-acides rencontrés ci-dessus.

La gomme retirée de la soie de Canton, hydrolysée par l'acide sulfurique à 25 p. 100 ou par l'acide chlorhydrique fumant, laisse un résidu de 1 p. 100. L'hydrolyse de cette gomme montre que sa composition est entièrement différente de celle de la soie. Parmi les produits d'hydrolyse, il a été trouvé de l'acide aspartique et de l'acide glutamique.

P. CARRÉ.

IV. — **LAINES (Absorption de l'humidité atmosphérique par les)**, par M. **M. WRIGHT** (*Chem. Ind.*, t. **28**, p. 1020 ; 1909).

La laine est une substance très hygrométrique et peut, suivant les conditions de l'atmosphère, absorber de 8 à 50 p. 100 d'humidité. Le dosage de cette humidité joue un rôle assez important, puisque la tolérance légale est fixée à 18,25 p. 100. Il était donc intéressant d'étudier les conditions d'absorption de l'humidité par la laine, et de rechercher quels sont les constituants de celle-ci qui en absorbent la plus grande proportion. A ce point de vue, il faut distinguer la fibre vraie, formée en majeure partie de kératine, et les substances retenues mécaniquement, qui sont formées de matières grasses, de suint et de diverses substances minérales.

Les analyses effectuées sur divers échantillons de laines de suint et de laines peignées montrent que les teneurs en humidité des laines peignées (12 à 13 p. 100) sont inférieures aux teneurs des laines en suint (17 à 19 p. 100 environ). Les proportions de matières grasses et de suint que renferment les laines peignées sont également beaucoup plus faibles que celles renfermées par les laines en suint, car ces substances ont été en partie éliminées par les lavages.

Des échantillons de laines en suint et de laines peignées ont été exposés à l'atmosphère du laboratoire, de 24 à 408 heures, et pesés à intervalles réguliers, en même temps que l'on déterminait l'état hygrométrique de l'atmosphère. Il a été trouvé que la laine en suint absorbe de 24,38 à 29,27 p. 100 d'humidité, tandis que, dans les mêmes conditions, la laine peignée n'en absorbe que 16,12 à 20,66 p. 100, et la laine pure, libre de matières étrangères, de 18,03 à 19,62 p. 100. Ces nombres croissent ou décroissent avec l'état hygrométrique de l'atmosphère. La proportion d'eau absorbée dépend plutôt de l'état hygrométrique que de la quantité absolue de vapeur d'eau présente dans l'atmosphère.

L'humidité absorbée n'est pas proportionnelle à la quantité de fibre pure, car la laine en suint ne renferme que 50-60 p. 100 de fibre pure; la laine peignée, qui renferme de 70 à 80 p. 100 de fibre pure, et qui absorbe de 16 à 20 p. 100 d'humidité, ne devrait en absorber que 14 à 15 p. 100, si on la compare à la laine pure.

L'absorption de l'humidité par la laine dépend en effet d'autres facteurs, par exemple de la surface. Elle dépend aussi de la matière grasse de la laine, car cette matière grasse, isolée au moyen d'un solvant volatil et exposée en couche mince à l'air, absorbe 17,2 p. 100 d'humidité. Le suint peut absorber une quantité beau-

coup plus grande encore d'humidité, jusqu'à 60-66,4 p. 100 ; il contribue pour une large part à l'absorption de l'humidité par la laine et constitue la cause principale de l'hygroscopicité plus grande des laines en suint. Cette hygroscopicité dépend, en outre, de la nature des matieres grasses qui restent sur la laine. On sait que la laine brute renferme des matières grasses solubles dans l'alcool et d'autres matières grasses solubles dans l'éther. La laine peignée, lavée à l'alcool de façon à n'éliminer que les premières, se trouve dans une certaine mesure protégée de l'humidité par les secondes, car cette laine absorbe une quantité plus grande d'humidité lorsqu'elle a été lavée à l'éther qui la dégraisse complètement ; ainsi une laine renfermant 3,28 p. 100 de matière grasse soluble dans l'éther, a absorbé 9,95 p. 100 d'humidité avant le traitement à l'éther et 11,13 p. 100 après ce traitement. L'auteur indique en même temps que l'oxydation spontanée des matières grasses que renferme encore la laine peignée constitue probablement la cause de l'élévation de température, souvent constatée dans les ballots de laine.

Les chiffres précédents montrent que pour les laines peignées, débarrassées par lavage de la majeure partie des matières étrangères, la proportion d'humidité n'atteint pas en général la tolérance légale de 18,25 p. 100.

W. H. Chard fait remarquer que cette étude est surtout applicable aux laines de la Nouvelle-Zélande, ces laines étant lavées sur la peau. Les laines d'Australie sont traitées d'autre façon et il est probable qu'elles se comportent à l'humidité d'une manière un peu différente, qu'il serait intéressant de déterminer.

P. CARRÉ.

IV. — **LAINE (Nouveau procédé continu pour le dégraissage de la)** (*Osterr. Woll. u. Lein. Ind.*, t. **24**, p. 850 ; 1909).

Ce procédé fonctionne, depuis un certain temps, à la « Erben Harding Company » de Philadelphie. La machine à dégraisser comprend 19 compartiments. Chacun de ces derniers communique avec une pompe centrifuge, qui peut débiter 454 litres à la minute, et qui se déverse dans des distributeurs placés au-dessus de la laine ; dans chaque compartiment se trouve en outre un plateau, qui permet de diriger sur la laine la totalité ou une partie seulement du liquide dispersé en pluie. La laine est disposée entre deux bandes de métal sans fin, et passe dans la machine sous un tamis, celui-ci se trouve assez près du fond, de telle sorte que la laine plonge dans le dissolvant et forme fermeture; la laine sort de quelques centimètres seulement dans le compartiment qui constitue la paroi de séparation, afin de parcourir horizontalement la longueur totale de la machine. Pendant que la laine circule dans les divers compartiments, elle est arrosée par une pluie violente du dissolvant ; celui-ci est renvoyé dans le compartiment précédent au moyen d'un dispositif approprié. Dans le dernier compartiment, la laine est pressée au moyen de cylindres, puis traitée par le dissolvant pur, lequel est éliminé par un nouveau passage entre les cylindres. Finalement, les sels de potassium et la petite quantité de dissolvant que renferme encore la laine, sont éliminés par des lavages à l'eau pure, aux alcalis dilués, au savon, et de nouveau à l'eau pure. Le dissolvant employé est le naphte. Au sortir de la machine, ce dissolvant est dirigé dans des bacs de clarification, où on le laisse reposer 48 heures, puis on le distille. Une installation pour 3.000 livres à l'heure, permet facilement de purifier 100.000 livres de laine par semaine.

P. CARRÉ.

IV. — **COTON « BLUE BENDER »**, par M. **F. DANNERTH** (*Text. Mnfrs. Journ.*, juillet 1909).

Le coton « Blue Bender » est une variété de coton qui croît sur les bords du Missisipi. Il est long et de bonne qualité, mais il renferme une matière colorante, qui ne peut être détruite par les procédés de décoloration ordinairement employés. Ce coton est en fait un produit d'altération du coton normal, au même titre que l'oxycellulose et le coton mercerisé. Il se reconnaît facilement à sa teinte particulière et à ce qu'il ne peut être blanchi par l'hypochlorite de chaux. En raison de ce dernier inconvénient, il ne peut être utilisé pour la fabrication des tissus de première qualité.

P. CARRÉ.

IV. — **COTON (Sur la nitration du)**, par M. **O. GUTTIMANN** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 1717; 1909).

C. Piest (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, 18 juin 1909) a montré que la teneur en azote des nitrocelluloses, et que la solubilité de celles-ci dans le mélange d'alcool et d'éther, diffèrent suivant le traitement préalablement subi par la cellulose. Les recherches de l'auteur lui permettent de confirmer les résultats de C. Piest, et en particulier que la cellulose, qui renferme d'autant plus d'oxycellulose qu'elle a été blanchie par une quantité plus grande d'hypochlorite de chaux, fournit une nitrocellulose plus soluble dans le mélange d'alcool et d'éther.

P. CARRÉ.

V. — BLANCHIMENT.

V. — **BLANCHIMENT (La préparation du chlore électrolytique pour le)**. (*Monatschr. f. Text. Ind.*, t. **7**, p. 187 ; 1909.)

Il est montré qu'il est plus avantageux de préparer, par électrolyse, les solutions d'hypochlorite destinées au blanchiment que de se servir du chlorure de chaux ou de l'hypochlorite de soude du commerce. Les frais d'établissement sont calculés pour le traitement de 5.000 kilogrammes de coton.

P. CARRÉ.

VII. — TEINTURE

A. — *Procédés et formules.*

VII. — **ÉTAT COLLOÏDAL (Développements récents de la théorie de l') et leurs rapports avec la teinture et le nettoyage des fibres textiles.**

L'étude de l'état colloïdal a fait, durant ces deux ou trois dernières années, des progrès considérables. L'auteur se propose de donner un résumé de ces développements, spécialement au point de vue tinctorial. La vieille division des composés chimiques en colloïdes et en cristalloïdes est disparue devant l'accumulation des faits nouveaux. On considéra longtemps, comme caractéristique d'un colloïde, l'impossibilité de se diffuser à travers une membrane semi-perméable, c'est-à-dire l'impossibilité d'être dialysé comme les cristalloïdes. On admet aujourd'hui que la dialyse consiste dans une filtration sous l'influence de la pression osmotique; les expériences de Bechold et d'autres auteurs ont montré que les membranes semi-perméables peuvent être construites de telle façon que différents colloïdes, présents dans une même solution, soient séparés par une sorte de filtration fractionnée. La dimension des particules col-

loïdales apparaît donc comme une considération importante, bien que ce ne soit pas la seule (1), relativement à la possibilité pour une substance de passer à travers une paroi semi-perméable particulière.

Ces faits font oublier qu'il fut un temps où l'on admettait une distinction nettement tranchée entre les deux classes de substances, surtout si l'on se rappelle que des substances, dont le caractère cristallin ne peut être mis en doute, sont parfois retenues de leur solution par certains procédés de filtration. Rappelons le phénomène bien connu suivant lequel les solutions des sels de plomb abandonnent quantitativement leur plomb quand on les filtre sur le coton, à tel point que l'on peut de cette façon doser le plomb dans les eaux potables.

L'ancienne théorie a été complètement réfutée, dans une série d'articles remarquables, par P.-P. v. Weimarn (2). Ce dernier, se basant sur des considérations théoriques et sur un grand nombre de faits d'expériences, pense que la matière n'affecte qu'une seule forme, la forme cristalline, et que toute substance, sans exception, est, en dernière analyse, formée de particules cristallines. Par des expériences effectuées sur des substances de nature très variée, depuis les cristalloïdes types jusqu'à l'alumine, qui est ordinairement considérée comme le type du colloïde, il a montré que toute substance peut être obtenue, en faisant varier, d'une certaine manière, ses conditions de formation, sous la forme de gelée colloïdale et sous la forme de cristaux bien définis, en passant par une série parfaitement graduée d'états intermédiaires : la description de ces expériences est accompagnée d'une série très remarquable de microphotographies. Il montre ainsi que les particules nommées colloïdales n'ont pas perdu la propriété caractéristique de former un réseau cristallin en solution sursaturée. Il note en outre un fait d'une importance considérable, qui consiste non seulement dans l'accroissement de la solubilité et des autres propriétés physiques d'une substance dont les dimensions des particules diminuent au-dessous d'une certaine limite, mais aussi dans l'accroissement de son activité chimique, ainsi que l'ont montré ses propres expériences et celles d'autres auteurs. Une autre série de recherches, intéressante pour ceux qui s'occupent du traitement des fibres, consiste dans la production et les propriétés de l'alumine fibreuse de H. Wislicenus (3). Cette substance s'obtient par action de l'air humide sur la poudre d'aluminium activée ; elle forme de longues fibres, sa structure examinée au microscope présente des ressemblances curieuses avec certains produits vivants, et possède un pouvoir absorbant remarquable. C'est ainsi, par exemple, qu'elle absorbe plus de tannin qu'aucune substance connue, à l'exception de la poudre de peau, qui en absorbe seulement un peu plus ; et, fait remarquable, ce pouvoir absorbant s'accroît par calcination de l'alumine.

Le nombre des travaux récemment publiés sur le processus de la teinture est considérable ; et les conclusions en sont assez variables. L'auteur se borne à retenir un ou deux points intéressants pour la théorie qu'il veut développer.

Pelet-Jolivet et Wild (4) ont montré que les solutions aqueuses des matières colorantes sont des électrolytes, qui renferment des ions organiques de grande dimension, et que, en présence des électrolytes, ces solutions tendent à devenir colloïdales, ainsi que l'indique leur examen à l'ultramicroscope.

Le récent article de W. Spring (1) sur le « mode d'action du savon dans le blanchiment » est digne d'attention. L'action du savon est ordinairement considérée comme étant due à la dissolution des corps gras, à la suite de son hydrolyse en constituants acide et alcalin. Par des expériences sur le charbon parfaitement dégraissé et sur d'autres substances inorganiques, Spring montre que le savon se comporte d'une façon curieuse envers les substances finement divisées ; à certaines concentrations bien définies, il forme des suspensions, qui passent sans altération à travers un filtre ordinaire. En même temps, le savon est partiellement décomposé, il passe en partie dans la suspension, en partie dans le sédiment. Dans le cas du charbon, la suspension renferme un excès d'acide gras, tandis que le charbon retient un excès d'alcali. La suspension de charbon la plus stable s'obtient avec une solution aqueuse de savon à 1 p. 100. Le charbon qui imprègne le papier-filtre ne peut être éliminé par un lavage à l'eau pure, mais la solution aqueuse de savon l'enlève facilement : il semble que la solution de savon exerce une sorte d'action peptonisante.

Comment ces faits peuvent-ils nous donner une idée du processus de la teinture. Nous avons, d'une part, la fibre, qui consiste en une masse feutrée de particules extrêmement petites, non orientées comme dans un cristal parfait, mais distribuées, d'après la théorie de v. Weimarn, d'une façon se rapprochant plus ou moins de la symétrie cristalline de ces particules, que l'on peut comparer à la distribution des particules dans l'acier non aimanté. Nous accepterons facilement cette manière de voir, si nous nous rappelons que v. Weimarn a préparé des fibres d'alumine ressemblant aux fibres naturelles. Par immersion dans le bain, la fibre gonfle, ses particules deviennent moins solidement fixées, et nous pouvons admettre que dans les intervalles circulent les particules plus mobiles de la substance qui forme le bain. Ces particules sont constituées par des molécules d'eau associées de diverses manières avec les matières colorantes et les substances chimiques employées en teinture. Ainsi que l'ont indiqué Pelet-Jolivet et Wild (2), la matière colorante est ionisée. Pour plus de clarté, nous supposerons qu'il s'agit d'une matière colorante acide. Dans ce cas la teinture se fera en bain acide, et, dans ces conditions, nous savons, d'après les recherches de Perrin et d'autres auteurs, que la fibre acquiert une charge électrique positive.

La matière colorante elle-même sera dissociée en ions métalliques positifs et en ions colorants, qui possèdent une charge électrique négative. S'il s'agit d'une matière colorante basique, ces conditions deviennent inverses. En bain alcalin, la fibre acquiert une charge positive, et le liquide renferme des ions colorants chargés négativement. Dans chacun des cas, les ions qui représentent le principe colorant possèdent une charge électrique de signe contraire à celle de la fibre. Si l'on se trouve en outre en présence d'électrolytes minéraux, qui, apparemment, diminuent la solubilité de la matière colorante ou des ions colorants (on ne peut dire exactement lequel), il se forme, conformément à la théorie de v. Weimarn, des complexes cristallins de dimensions extrêmement petites, en fait, des cristaux extrêmement petits, dont la solubilité est si grande, en vertu de leur petite dimension, qu'ils sont probablement dans un état cons-

(1) Il est curieux que la présence de « protecteurs » semble augmenter la faculté avec laquelle les suspensions colloïdales passent à travers un filtre.

(2) *Zeitsch. für die Chem. der Kolloïde.*

(3) *Ber. d. D. Chem. Ges.*, t. XXVIII, p. 1325. Dresden Naturfoscher Versammlung, 1907.

(4) *Zeit. Chem. Koll.*, t. III, p. 174.

(1) *Rev. du Blanchissage, du Blanchiment et des Apprêts*, 1909, n° 42, p. 61.

(2) *Zeits. Chem. Koll.*, t. IV, p. 174.

*

tant de formation et de dissolution aux dépens des particules toujours plus petites du solide dissous.

Le problème à résoudre consiste à savoir comment la couleur se fixe sur la fibre. Une interprétation simple apparaît difficilement, car ces particules doivent posséder une grande solubilité et une grande mobilité, et devraient être facilement éliminées de la fibre par un courant d'eau. Mais la chose est différente si nous supposons que les ions colorants sont attirés par la charge de signe contraire de la fibre : c'est approximativement l'hypothèse de Pelet-Jolivet et Andersen. Nous rapprocherons cette manière de voir de celle de v. Weimarn. Deux hypothèses au moins se présentent. Les ions colorants, excessivement mobiles, pénétreront dans la fibre, que nous considérerons comme un réseau relâché de particules cristallines animées d'une très grande vitesse ; on conçoit très facilement que ces ions pénétreront à une grande profondeur, où ils seront enveloppés par les particules de la fibre jouant le rôle de « protecteur » du colloïde, de même que la caséine enveloppe probablement les particules variées des préparations pseudo-solubles décrites par l'auteur. Ce système serait en accord avec la solubilité et les autres propriétés relatives aux influences extérieures, et le colorant serait fixé au sens ordinaire. D'après cette hypothèse, le processus de la teinture aurait beaucoup d'analogie avec le phénomène décrit par Spring et rapporté plus haut. La seconde façon de voir consisterait à admettre que la neutralisation électrique des ions est accompagnée d'une réaction chimique consistant dans la formation d'une combinaison entre les ions colorants et les ions fibre ; il est en effet admis, par un grand nombre d'observateurs, que les fibres sont ionisées et sont des électrolytes amphotères ; les substances réagissantes, étant alors dans un grand état de division, posséderaient une réactivité exceptionnelle. L'auteur pense que la première de ces hypothèses s'accorde mieux avec les faits connus et principalement avec le fait que la teinture obéit à une loi exponentielle ; mais les procédés de teinture sont nombreux et variés, et peut-être existe-t-il plusieurs processus de la teinture. P. CARRÉ.

VII. — **COLLOIDES (Sur la précipitation des)**, par M. **P. ROHLAND** *Zeit. angew. Chem.*, p. 931, 1909.

Dans un travail récent sur la décomposition des feldspaths alcalins, W. Funke (1) a constaté que, lorsqu'on agite avec l'eau un feldspath pulvérisé, il reste en suspension dans l'eau des particules très fines, constituées par des produits de décomposition du feldspath, à l'état colloïdal. L'analyse de ce colloïde séché à 120° donne en moyenne :

Eau	5 à 15 p. 100
SiO^2	40 à 60 —
Al^2O^3	11 à 18 —
K^2O	17 à 22 —

Ces résultats montrent que les feldspaths alcalins sont déjà hydrolysés à la température ordinaire, et permettent de supposer que la kaolinisation se fait par un processus analogue.

Il fut en outre observé que ces particules étaient précipitées par le gaz carbonique.

Des observations analogues ont déjà été faites par l'auteur (2). Ce dernier montrait aussi que l'addition de chlorure de calcium à la suspension de feldspath accélère la précipitation.

(1) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1909, p. 145.
(2) *Phys. chim. Zentralblatt.* communication préliminaire, VII, 1909.

Il pense que l'action du produit ainsi ajouté est double : elle consiste dans une attraction électrostatique des particules colloïdales avec les ions qui possèdent une charge de signe contraire, et dans une déshydratation de ces particules colloïdales.

Les substances qui, comme $CaCl^2$, $AlCl^3$, $FeCl^3$, ont une action déshydratante, sont celles qui se montrent les plus actives sur la précipitation du colloïde ; les analyses de W. Funke montrent que la précipitation est accompagnée d'une diminution de 5-15 p. 100 de la proportion d'eau renfermée par le colloïde.

Ces propriétés ne sont pas spéciales aux feldspaths. On les observe également dans les cas du talc, de l'argile, de l'outremer et du ciment.

Les suspensions de talc sont rapidement précipitées par addition de CO^3Am^2, $CaCl^2$ et SO^4Ca. Il en est de même des suspensions d'argile, par addition de substances comme NaOH, KOH, CO^3Na^2, SiO^3Na^2 (grande concentration des ions OH).

Les suspensions d'outremer sont également précipitées par les ions OH, et aussi par NaCl, AmCl, $CaCl^2$, SO^4Na^2, SO^4Ca, CO^3Am^2, CO^3Na^2. Une suspension d'outremer, stable pendant 10 heures, est précipitée en 90 minutes par CO^3Am^2, en 25 min. par NaCl, en 10 min. par NO^3Na et en 6 min. par NH^4 OH.

Les suspensions de ciment sont également très sensibles aux ions OH, à $CaCl^2$, $AlCl^3$, $FeCl^3$, PO^4Na^2H et CO^3Am^2. Une suspension de ciment, stable pendant 6-7 heures, est précipitée en 2-3 minutes par addition de $AlCl^3$ ou de $FeCl^3$.

Les suspensions de carbonate de calcium, de sulfate de calcium et de sulfate de baryum, aussi finement divisées que les substances précédentes, ne sont stables que pendant un temps beaucoup plus court, une heure dans chacun des cas ; de plus, l'addition d'électrolytes n'accélère pas la précipitation.

Cette différence tient, d'après l'auteur, à ce que les substances, comme CO^3Ca, etc., sont de nature cristalloïde, tandis que les substances comme le talc, l'argile, etc., possèdent une aptitude spéciale à former des colloïdes ; en présence de l'eau, il peut se former des substances colloïdales, comme la silice, l'hydrate ferrique ; et plus une substance peut donner de produits colloïdaux, plus le phénomène de suspension sera prolongé.

Ce phénomène peut être utilisé pour distinguer un cristalloïde d'un colloïde.

P. CARRÉ.

VII. — **TEINTURE (Quelques problèmes non résolus de la)**, par M. **E. FEILMANN** *J. Soc. Dyers and Col.*, t. **25**, p. 298 ; 190 .

L'auteur attire l'attention sur la nature de la fabrication des colorants directs pour coton, sur la fixation des colorants sulfurés et des colorants de la série de l'indanthrène. Il se demande à quelle théorie de la teinture on doit rattacher la fixation de ces colorants et montre les difficultés que l'on rencontre dans ce genre d'étude par suite déjà du dosage de la quantité de colorant retenu par la fibre. Il se propose d'étudier différentes méthodes de dosage.

W. P. Dreaper pense que les réactions qui se produisent lors de la teinture doivent être rapprochées de l'état du colorant en solution.

J. C. Cain trouve qu'on a le tort de vouloir trop généraliser le phénomène de la teinture. Il admet que la fixation d'un colorant sur mordant est de nature physique ; et que la fixation des colorants directs n'est pas nécessairement de nature physique.

H. P. Pearsen fait remarquer que la préparation de

la fibre exerce aussi une influence sur la teinture ; on sait, en effet, que la présence de matières grasses peut modifier la teinte obtenue.

P. CARRÉ.

VII. — **FIL DE JUTE (Teinture du)**. (*Apprêt*, t. **32**, p. 153 ; 1909).

Dans la teinture du fil de jute, il arrive souvent, lorsqu'on détortille les écheveaux, de trouver des parties qui ne se sont pas teintes. Afin d'éviter cet inconvénient, il est recommandé d'ajouter un empois léger d'amidon au bain de teinture. Avec les colorants acides pour laine, la teinture se fait en bain acétique ou sulfurique, à la température de 35-40°.

P. CARRÉ.

VII. — **COLORANTS POUR TAPIS D'ORIENT** (*Monatschr. f. Textilind.*, p. 51, 1909).

Certaines matières colorantes dérivées du goudron de houille, peu solides à la lumière, ont été employées non seulement chez nous, mais aussi pour la teinture des laines destinées à la fabrication des tapis d'Orient. C'était une faute, dont la conséquence fut un retour aux matières colorantes naturelles solides à la lumière. Par suite de la facilité de la teinture et en raison des effets momentanés qu'elles produisent, certaines matières colorantes artificielles sont bien encore employées en Orient, mais le syndicat des tapis de Smyrne fait tous ses efforts pour relever l'usage des colorants naturels. L'auteur indique les avantages et les désavantages des colorants naturels ordinairement employés pour la teinture des tapis. En Allemagne, où l'on ses ervit tout d'abord de matières colorantes naturelles, les avantages des colorants artificiels solides à la lumière sont maintenant bien reconnus. Dans l'état actuel de la teinture, on opère surtout en bain acide, car c'est ainsi que la matière à teindre est le mieux ménagée, et que l'on atteint le plus rapidement et le plus certainement les nuances cherchées. Pour l'obtention d'un tapis d'aspect harmonieux, l'art du teinturier repose non seulement dans l'application de tons justes, mais aussi dans le choix de couleurs dont les tons se neutralisent et se mélangent agréablement. Il est donc mauvais de mélanger des colorants stables avec des colorants peu solides à la lumière. La solidité des matières colorantes du groupe de l'alizarine est bien connue. Les colorants indirects sont souvent nuancés en bain acide avec des colorants solides à la lumière. Les colorants substantifs présentent peu d'intérêt pour la teinture du tapis de laine, car leur emploi ne s'accommode pas avec la plupart des méthodes actuelles. De toute façon il n'y a aucune raison de revenir aux matières colorantes naturelles. En Allemagne, où l'industrie du tapis est organisée pour une grosse production, le teinturier, qui s'efforce à la fois d'obtenir des teintes solides à la lumière et le travail le plus rapide possible, y réussit très bien avec des colorants artificiels.

P. CARÉ.

VII. — **TAPIS D'ORIENT (Couleur des)**, par M. **E. H. GIRAUD** (*Soc. of Dyers and Col.*, t. **25**, p. 258 ; 1909).

On a prétendu de différents côtés que les tapis d'Orient, teints avec les matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille, étaient inférieurs aux tapis anciens. L'auteur fait d'abord remarquer que l'on est souvent injuste dans ces sortes de comparaisons, car les objets anciens nous apparaissent toujours avec le bénéfice de leur âge. Et, si les tapis teints avec les colorants artificiels ont été quelque peu discrédités, cela tient à ce que certains fabricants ont fait usage de couleurs de mauvaise qualité. Mais si l'on emploie, pour la teinture des tapis, de bons colorants artificiels, les bonnes couleurs d'alizarine par exemple, on obtient des teintes aussi riches et aussi solides que celles des tapis anciens. Afin d'éviter, à l'avenir, la production de qualités inférieures, les principaux fabricants de tapis de l'Asie Mineure se sont chargés d'assurer le contrôle, par des experts teinturiers, des matières colorantes destinées à la fabrication des tapis d'Orient.

P. CARRÉ.

VII. — **TEINTURE (Étude sur les phénomènes de)**, par M. **W. G. SCHAPOSCHNIKOFF** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **8**, pp. 187 et 199 ; 1909).

Parmi les différentes théories de la teinture proposées jusqu'à présent, les unes invoquent la combinaison chimique, les autres l'adsorption de la matière colorante, enfin d'autres admettent la production d'une solution solide. Or, on peut soupçonner, dans un certain nombre des études faites sur ce sujet, différentes causes d'erreur dont il n'a pas été tenu compte.

Un tissu n'est pas, en général, un composé chimique bien déterminé : de plus, il peut renfermer différentes substances étrangères, et sa nature a pu être plus ou moins modifiée au cours de sa purification, c'est ainsi que les cotons blanchis renferment de l'oxy-cellulose, qui se comporte à la teinture tout autrement que la cellulose elle-même.

Une autre source d'erreur peut provenir de l'emploi, dans ces expériences, des matières colorantes du commerce. On sait en effet que ces produits sont rarement cristallisés et souvent mélangés de produits minéraux, comme le sulfate de soude ou le sel marin, ou de produits organiques, comme la dextrine, etc.

Pour déterminer la quantité de matière colorante fixée sur la fibre, on s'adresse le plus souvent au dosage colorimétrique du bain de teinture, avant et après la teinture. Mais on néglige ainsi les produits incolores pouvant accompagner la matière colorante ; ces produits incolores n'exercent pas, il est vrai, une grande influence sur la teinture, mais alors on n'opère plus sur une fibre pure. En outre de cela, certaines matières colorantes sont des mélanges de diverses couleurs (bleu et violet, par exemple) ; le dosage colorimétrique devient alors très difficile. De plus, l'exactitude de la méthode colorimétrique est variable et souvent peu satisfaisante ; le changement de coloration du bain est parfois tel que la comparaison avant et après teinture devient très difficile, comme, par exemple, dans le cas d'un bain d'un bleu pur, qui, après épuisement, devient gris sale. Il est bon de remarquer aussi, qu'avec les matières colorantes du commerce, il arrive souvent qu'il se rassemble sur les parois du vase des substances solides, qui retiennent une partie de la matière colorante. Pour toutes ces raisons, la méthode colorimétrique donne des résultats peu exacts, et il serait préférable d'effectuer le dosage direct du colorant sur la fibre.

L'étude des phénomènes de teinture, qui devrait se faire dans des conditions aussi voisines que possible de la teinture technique, est souvent faite dans des conditions de température et de concentration tout à fait différentes, de sorte que les résultats obtenus ne sont pas absolument comparables.

C'est afin d'éviter toutes ces causes d'erreur et toutes ces objections, que l'auteur reprend l'étude de la teinture, en ayant soin :

1° D'opérer dans des conditions aussi voisines que possible des conditions de la teinture technique :

2° De n'employer pour cette teinture que des fibres ou tissus dont la nature physique et chimique n'a pas été changée pendant la purification;

3° De n'employer que des colorants chimiquement purs :

4° De déterminer la quantité de matière colorante fixée sur la fibre par un dosage direct et non par différence. La teneur du bain après teinture n'a été déterminée que dans les cas où l'on voulait connaître la quantité de matière colorante restée dans le bain.

Il a été employé pour ces recherches différentes fibres, le coton, le coton mercerisé, la laine, la soie naturelle, la soie artificielle, l'oxycellulose, les poils, le chanvre, le lin, le jute et la ramie, purifiées au moyen de solvants, de façon à éviter leur altération. Dans tous les cas, le degré de pureté était vérifié par l'analyse. Divers essais effectués avec les fibres tissées, filées et avec la fibre ont montré que cette dernière donne les meilleurs résultats.

Les matières colorantes cristallisables ont été purifiées par un nombre suffisant de cristallisations. Les matières colorantes amorphes ont été purifiées par précipitations répétées de leurs solutions aqueuses au moyen de chlorure de sodium et finalement séparées du chlorure de sodium par dialyse. La pureté de la matière colorante utilisée a toujours été vérifiée par l'analyse.

Le dosage de la matière colorante fixée sur la fibre a été fait gravimétriquement. Afin de rendre cette opération plus précise, les essais ont été faits avec des matières colorantes renfermant du soufre ou du chlore. Le tissu teint était ensuite traité par un mélange de potasse et de nitre fondus de façon à transformer le soufre en sulfate et le chlore en chlorure : ces éléments étaient ensuite pesés à l'état de sulfate de baryte et à l'état de chlorure d'argent. La quantité de ces éléments indiquait la proportion de matière colorante fixée.

Les matières colorantes employées dans ces essais ont été les suivantes : bleus diamine 2 B et 3 B ; bleu diamine brillant G, bleu benzo 3 B, bleu benzo pur 3 B, bleu benzo brillant 6 B ; noir diazo BHN ; orangé pour coton G ; bleu oxamine pur XX ; éosine et phloxine. Les essais ont aussi porté sur des substance incolores, comme les acides sulfoniques, leurs sels, etc. Les conclusions de ce travail feront l'objet de prochaines communications.

P. CARRÉ.

VII. — **ROUGE PARA (Effets de — dans la teinture en colorants directs pour coton développés avec le diazo de la *p*-nitraniline)**, par MM. **E. KRASUSKI** et **W. POPLAWSKI** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. 8, p. 311 ; 1909).

Tandis que l'obtention de teintes diverses sur fond rouge ne présente aujourd'hui aucune difficulté, il n'en est pas de même encore de l'obtention de teintes rouges sur fond sombre.

On se borne ordinairement à l'emploi des colorants basiques, comme les rhodamines, les safranines, les auramines, que l'on imprime sur rongeant d'hydrosulfite. Les nuances des couleurs ainsi obtenues laissent beaucoup à désirer : elles sont en outre peu solides et assez coûteuses. On ne les utilise généralement que pour les petits dessins, dont les tons ne sont pas très vifs. Dans ces derniers temps, on a essayé aussi d'utiliser les colorants thioindigo, comme le rouge thioindigo et l'écarlate thioindigo de Kalle et Cie, et l'écarlate hélindone de Höchst ; mais, l'application de ces colorants n'est pas très simple, les nuances obtenues ne sont pas très satisfaisantes, et leur prix est trop élevé pour que l'on puisse les utiliser à la fabrication des articles bon marché.

Ces temps derniers, il est apparu dans le commerce des colorants directs pour coton, qui, par suite de leurs nuances et de la facilité avec laquelle ils sont rongés, se sont vite répandus dans la technique. Ce sont ces colorants facilement rongeables qui, après leur décoloration, sont copulés avec le diazo de la *p*-nitraniline. Les expériences des auteurs ont montré que le bain de diazo-*p*-nitraniline, employé pour développer leur couleur de fond pouvait en même temps servir à l'obtention des effets de rouge para.

Avant le passage en bain diazoïque de la *p*-nitraniline, ou encore de la *p*-nitro-*o*-anisidine ou de substances analogues, on imprime avec un mélange, en proportions convenables, de β-naphtolate de soude, de sulforicinate de soude et d'hydrosulfite de soude, et on vaporise quelques instants ; les parties imprimées se trouvent rongées, en même temps que le β-naphtol est fixé par la fibre. Le tissu ainsi traité est alors plongé dans le bain diazoïque, et il se forme aux endroits imprimés une laque de rouge de *p*-nitraniline, en même temps que la couleur de fond se trouve développée.

Dans ces conditions, la formation du rouge de *p*-nitraniline est très lente. Après passage dans le bain diazoïque, les endroits imprimés ne présentent aucune coloration : quelques secondes après, elles prennent une teinte claire, puis des tons orangés. Pour obtenir une belle teinte rouge, il faudrait laisser une demi-heure environ, dans le bain diazoïque, les parties rongées, ce qui ne serait pas sans inconvénients pour le fond. Mais, si le tissu plongé dans le diazoïque est ensuite soumis à l'action d'un courant d'air, puis plongé immédiatement dans un bain d'acide sulfurique dilué, le rouge para apparaît immédiatement sur les parties imprimées. De cette façon, la fabrication est facile et certaine, et l'on obtient de la façon la plus simple de belles teintes rouges sur fonds diversement colorés (*Brev. allem.* K. 42228).

P. CARRÉ.

VII. — **LAINE (La teinture solide de la)**, par M. **G. HORNER** (*Färber Zeit.*, t. **20**, p. 282 ; 1909).

Étant donné le nombre toujours croissant des colorants employés pour la teinture de la laine, il devient de plus en plus difficile de donner un aperçu général de cette partie de la teinture. Nous examinerons successivement la teinture en noir, la teinture en bleu, puis en teintes variées.

Teinture en noir. — Le *noir naphtol* et le *noir naphtylamine*, solides aux acides et à la lumière, ont remplacé avantageusement le campêche, et leur usage se répand de plus en plus. Pour l'article foulon, les noirs acides ne constituent généralement pas un bon succédané du campêche ; malgré son prix élevé, le *noir d'alizarine* eut quelque succès jusqu'à l'apparition du *noir diamant F* de Baeyer, avec lequel la teinture se fait en un seul bain, et qui présente une bonne solidité au foulon et à la charge. Parmi les nombreux noirs au chrome qui apparurent ensuite sur le marché, il faut signaler le *noir d'anthracène au chrome F*, particulièrement solide au décatissage et au foulon. Parmi les colorants solides à la cuite, le *noir diamant PV* et le *noir d'anthracène au chrome P* se recommandent spécialement. La solidité à la lumière des *noirs d'anthracène au*

chrome PPN et PPS surpasse celle du *noir d'alizarine* et d'autres noirs au chrome.

Teinture en bleu. — Les succédanés de l'indigo ont perdu beaucoup de leur importance depuis l'apparition de l'indigo synthétique, si ce n'est dans les teintureries qui ne se servent ni des cuves à l'hydrosulfite, ni des cuves à la guède. Signalons aussi l'usage du *bleu d'alizarine*, du *bleu d'anthracène* et de la *cyanine* jusqu'à l'apparition du *bleu d'anthracène au chrome*, meilleur marché. Le succès de ce dernier fut suivi par le *bleu palatin au chrome*, le *bleu ériochrome*, etc. L'emploi du *bleu d'anthracène acide* et du *bleu d'alizarine acide*, parfaitement solides au foulon, constitua un progrès sensible. Les colorants faiblement acides, comme la *cyanine sulfo*, le *bleu acide sulfo* et le *bleu alphanol*, ont acquis une place importante par leur solidité à la lumière et au foulon, mais leur usage est resté limité, par suite de leur moindre solidité au décatissage.

Teintures variées. — Pour la teinture en un seul bain, le choix est assez grand, car il existe de nombreux colorants qui s'égalisent bien et qui se combinent facilement avec les teintes claires, par exemple, le *jaune d'anthracène BN*, le *brun d'anthracène acide*, le *noir bleu d'alizarine B*, le *noir bleu d'anthracène C*, etc. Pour les nuances claires, on teint en bain acétique; pour les nuances sombres, on teint en bain sulfurique ou additionné de sel de Glauber, en tenant compte toutefois de ce que certaines marques brunes de colorants deviennent plus rouges par l'acide sulfurique, c'est ainsi que, dans le cas du *brun palatin W*, il ne faut mettre que peu d'acide sulfurique. L'addition d'acide sulfurique est cependant parfois nécessaire dans le cas de nuances brun foncé ; dans le cas de produits peu solides aux acides, comme le *brun palatin au chrome W*, le *brun acide d'alizarine* et le *brun d'anthracène au chrome D*, il faut, pour obtenir des résultats réguliers, travailler toujours dans des conditions identiques; aussi, est-il plus facile de se servir du *brun d'anthracène au chrome DWN*, qui est insensible à l'acide acétique et à l'acide sulfurique. Lors de la teinture, il est préférable d'ajouter tout d'abord la totalité de l'acide, puis de porter lentement à l'ébullition, car l'action de l'acide ajouté après ébullition est brusque et irrégulière. Il est bon aussi de remarquer que l'unisson est mauvais quand le traitement au chromate commence à une température trop élevée, aussi est-il nécessaire de refroidir avant l'addition du chromate alcalin. Pour l'obtention de nuances d'un bleu vif, en bain unique, la *cyanine* et le *bleu d'anthracène au chrome* sont plus solubles et donnent un unisson meilleur que les anciens bleus d'alizarine. Quant à l'*indigo* il présente en outre l'avantage d'être solide au frottement.

Les essais de teinture au bouillon n'ont pas donné de bons résultats avec les couleurs d'alizarine. On a essayé aussi d'utiliser les couleurs d'anthracène au chrome, mais ces colorants ont l'inconvénient de laisser en blanc les parties de coton et souvent aussi de soie, ce qui ne se produit jamais avec les couleurs d'alizarine. La teinture au bouillon avec les colorants très solubles ne donne pas pour l'article foulon des résultats aussi bons que la teinture avec traitement ultérieur au chromate.

Les *colorants métachrome* n'ont pas donné de très bons résultats, par suite de l'action lente du mordant métachrome mélange de chromate alcalin et de sulfate d'ammonium . Par contre, la teinture au chromate paraît en général donner une teinture solide sur laine pour les teintes claires ou foncées. Cependant, pour les laines facilement rongées, l'unisson n'est pas satisfaisant, l'addition d'une plus grande quantité de sel de Glauber ne produit aucune amélioration ; le seul remède paraît être l'addition de l'*huile universelle* ou de l'*huile monopole*, dont l'action semble due à ce que ces huiles, facilement solubles, égalisent bien la laque chromée ; l'addition de 2 p. 100 d'huile universelle dans la teinture, au moyen de l'appareil de Colell-Beutner, donne d'excellents résultats ; relativement à l'affaiblissement de la fibre par le chromate alcalin, on peut dire que ce procédé n'a jamais d'action défavorable, mais que, par l'addition de l'huile, la fibre reste molle et plus souple, après avoir été lavée et séchée.

Outre la simplicité et la solidité, la teinture au chromate présente encore d'autres avantages, comme la stabilité des nuances sur bois, cuivre et fer. Il est vrai que les colorants au chrome ne fournissent pas encore toutes les nuances. mais avec le *brun d'anthracène au chrome DWN*, le *jaune d'anthracène BN*, le *brun au chromate EB*, le *bleu au chromate* et le *violet au chromate*, on peut obtenir la plupart des teintes usuelles, sans être obligé de nuancer avec des colorants acides.

P. CARRÉ.

VII. — **LAINE ET AUTRES FIBRES ANIMALES (Nouveau mode de préparation pour la teinture)**, par M. **JOSEPH SCHNEIDER** (*J. Soc. Dyers and Colour.*, p. 227 ; 1909).

Dans son brevet anglais 6152/07, l'auteur indiquait que, lorsqu'on acidule de la laine après traitement alcalin, il se dégage une grande quantité d'hydrogène sulfuré, et qu'il se précipite du soufre ; et que cette réaction serait la cause de l'accroissement de l'affinité pour les mordants et pour les colorants.

Il trouvait que la facilité de la teinture s'accroît proportionnellement à la quantité de soufre qui est éliminée de la fibre animale ; et que, si l'on prolonge l'action de la lessive alcaline, la laine devient rugueuse au toucher, et perd de sa force et de son élasticité.

Le traitement de la laine par une lessive alcaline, à la température ordinaire, montre que l'action de l'alcali est très rapide au premier contact ; les teintures d'une laine ainsi traitée montrent que la perte de soufre ne correspond pas absolument à la vigueur de la teinte, mais que l'action de l'alcali caustique a transformé le composé sulfuré de la laine, et que c'est peut-être là la raison pour laquelle la laine traitée par les bases alcalines ou alcalino-terreuses acquiert une plus grande affinité pour les mordants et pour les colorants.

Si l'on n'emploie que de petites quantités d'alcali caustique, suffisantes pour transformer les composés sulfurés primitifs, mais insuffisantes pour les dissoudre, on doit obtenir ultérieurement les mêmes résultats dans le mordançage et la teinture.

Cette supposition est vérifiée par l'expérience suivante :

112,6 gr. de tissu de laine ont été plongés dans un bain d'un litre d'eau additionné de 10 centimètres cubes de soude caustique à 12° Tw., agités pendant 5 minutes, chauffés 7 minutes pour atteindre l'ébullition, puis maintenues 5 minutes à l'ébullition ; on ajoute ensuite 10 centimètres cubes d'acide formique à 21° Tw. et 20 centimètres cubes d'une solution de bichromate à 10 p. 100. La totalité du chrome est absorbée en 30 minutes par la laine et réellement fixée sous la forme de sesquioxyde.

P. CARRÉ.

VII. — **LAINE (Nature de la — et phénomènes d'hydrolyse pendant sa teinture)**, par M. **W. SUIDA** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 2131; 1909).

Lorsqu'on purifie la laine brute, il faut avoir soin de n'employer que des réactifs neutres, qui n'altèrent pas la kératine, substance du groupe albuminoïde, qui s'hydrolyse assez facilement. A cet effet, il est bon de n'employer que des solvants neutres pour le dégraissage et de l'eau bien pure pour le lavage.

On sait que la laine est une substance amphotère, dont les propriétés basiques l'emportent sur les propriétés acides, et que, par hydrolyse, ses propriétés acides croissent rapidement (Gelme et Suida, *Mon. f. Chem.*, 1906). Lors d'une teinture en bain acide, la laine subit toujours une hydrolyse plus ou moins prononcée.

Si l'on admet que la teinture de la laine résulte de la combinaison de ses groupements acides ou basiques avec les colorants basiques ou acides, on peut facilement se rendre compte des diverses façons dont elle se comporte à la teinture.

En bain neutre, la laine n'est pas sensiblement colorée par le sel de sodium d'un colorant acide; les groupements acides de la laine sont, en effet, trop faibles pour décomposer le sel de la matière colorante.

Les colorants acides libres fournissent, en bain neutre ou acide une teinture solide, car ils s'unissent directement aux groupements basiques de la laine.

Les colorants basiques ou leurs chlorhydrates communiquent à la laine, en bain neutre, une coloration intense, car les colorants basiques se combinent aux groupements acides de la laine; dans le cas des chlorhydrates, les matières colorantes sont libérées par les groupements basiques de la laine qui s'emparent de l'acide chlorhydrique.

Les colorants basiques ne teignent pas la laine en bain acide, car l'acide sature les groupements basiques de la laine et empêche la mise en liberté de la matière colorante. L'affinité de la laine pour les colorants basiques est toujours diminuée par un traitement aux acides sulfurique ou chlorhydrique dilués. Certains sels et certains éthers diminuent également cette affinité; c'est le cas des sulfates de cuivre, d'aluminium, d'aniline et même d'ammonium; une laine chauffée une heure au bain-marie avec l'oxalate neutre de méthyle ou d'éthyle, puis débarrassée de ce dernier par un lavage à l'alcool, ne se teint sensiblement plus au violet cristallisé, tandis qu'elle se teint très bien au ponceau cristallisé. Le sulforicinate de potassium et l'éther acétique paraissent sans action sur la laine.

Comment expliquer cependant que la laine traitée par les acides, qui ont saturé ses groupements basiques, soit encore teinte par les matières colorantes acides. On peut admettre que les sels formés d'abord donnent des sels insolubles avec les bases organiques complexes.

Cette manière de voir semble confirmée par la façon différente dont la laine se comporte à la teinture suivant qu'elle a été mordancée à l'acide orthophosphorique ou à l'acide métaphosphorique. Dans chacun des cas, la laine se teint très bien au ponceau cristallisé acide; mais la laine mordancée à l'acide métaphosphorique prend, avec le violet cristallisé, une coloration beaucoup plus intense que la laine mordancée à l'acide orthophosphorique. Comme, d'autre part, la solution du violet cristallisé est précipitée par l'acide métaphosphorique et ne l'est pas par l'acide orthophosphorique, il est naturel d'admettre que la laine mordancée à l'acide métaphosphorique forme, avec la matière colorante, une combinaison insoluble, qui n'est pas éliminée par le lavage. La laine mordancée aux acides orthophosphorique et métaphosphorique reprend ses propriétés primitives par un traitement au carbonate d'ammonium.

La laine, traitée par une solution à 10 p. 100 d'acide phosphotungstique, se teint très bien au ponceau cristallisé acide, mais ne se teint plus au violet cristallisé ni à la fuchsine. Il se forme une combinaison de la laine avec l'acide phosphotungstique, combinaison qui est aussi détruite par le carbonate d'ammonium, car la laine reprend ses propriétés primitives après avoir été traitée par ce réactif. L'acide phosphomolybdique ne peut remplacer l'acide phosphotungstique pour le mordançage de la laine, car, ainsi que l'a montré Knecht (*J. Soc. Dyers and Colour.*, p. 135, 1897), pour le molybdate d'ammonium, il se forme des produits de réduction, qui teignent la laine en gris bleu.

La solution de tannin communique, à chaud, à la laine une teinte chamois ou olive clair, sans changer les aptitudes tinctoriales de la laine; le tannin ne réagit donc pas comme acide, au contraire de certains polyphénols.

La théorie ci-dessus s'accorde également avec l'observation de Nietzki (*Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie*, Bd. III, 1886), suivant laquelle la teinture de la laine au moyen des colorants azoïques acides libres se fait dans la couleur des sels de ces azoïques. Des observations semblables ont été faites par l'auteur dans les cas suivants :

MATIÈRE COLORANTE EMPLOYÉE	COULEURS	
	DU SEL	DE L'ACIDE
Rouge Congo	Rouge	Bleu
Benzopurpurine 4 B	Rouge	Bleu
Orangé de toluylène	Jaune orangé	Brun
Chrysophénine	Jaune	Brun
Rouge saumon	Rouge clair	Bleu violet

Si l'on plonge la laine, à la température ordinaire, dans une suspension aqueuse de ces colorants acides, on constate que par agitation ils sont adsorbés et retenus mécaniquement par la laine; si l'on chauffe, on voit la laine prendre rapidement la couleur des sels correspondants.

L'auteur fait enfin remarquer que, si les solutions du glycocolle, de l'alanine, de la leucine et de la tyrosine ne sont pas sensiblement transformées, même par ébullition avec une suspension de rouge congo acide, bien des substances, dont le caractère amphotère est analogue à celui de la laine, comme le carbonate de guanidine, la dicyanodiamide, le nitrate d'arginine, le chlorhydrate d'histidine (additionné d'une trace d'acétate de soude), la caséine, l'albumine ordinaire, la fibrine du sang, donnent, dans les mêmes conditions, des précipités rouges caractéristiques.

Les faits qui précèdent permettent de dire que, lors de la teinture et du mordançage de la laine en bain acide, il se produit des combinaisons plus ou moins solubles entre les groupements actifs de la laine et le mordant ou la matière colorante, en même temps que la fibre subit un commencement d'hydrolyse. Comme cette hydrolyse libère une partie des groupements basiques qui préexistent dans la laine, on conçoit que les colorants acides donnent avec la laine des teintures plus solides que les colorants basiques.

P. CARRÉ.

VII. — **SULFOLÉATES ET ROUGE TURC par le procédé rapide. Priorités. Rapport de la commission, composée de MM. Ch. Brandt décédé), Jos. Dépierre, Alb. Scheurer, Henri Schmid, Léon Stamm, Félix Weber et Alph. Wehrlin** (*Bull. soc. Ind. Mulhouse*, 1909, p. 255).

La publication de *l'Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse au dix-neuvième siècle* a donné lieu à quelques réclamations, qui font l'objet du présent travail.

Dans le procès-verbal du comité de chimie du 10 décembre 1902, p. 241, il est dit :

M. H. Schmid appelle l'attention du comité sur deux inexactitudes relevées par lui dans *l'Histoire documentaire de l'industrie de Mulhouse au dix-neuvième siècle*. La première concerne l'huile pour rouge et l'origine de son apparition sur le marché. (Pièce A, p. 270.)

La seconde, relative à la fabrication de l'article noir aniline, orange de plomb et rouge fleur de garance, a déjà été rectifiée au procès-verbal de même date, p. 242.

D'un autre côté, même séance (10 décembre 1902, p. 243), M. Félix Weber-Guth mentionne l'application qu'il a faite du sulfoléate d'ammoniaque dès 1874, dans la maison Hæffely, à Pfastatt, en vaporisant les mordants d'alumine, après leur teinture en alizarine artificielle, avec cette préparation. (Pièce B, p. 270.)

Ces deux questions sont renvoyés à l'examen d'une commission composée de MM. Ch. Brandt, J. Dépierre, A. Scheurer, H. Schmid, L. Stamm, F. Weber et A. Wehrlin.

Avant de se prononcer, la commission a dû se livrer à de nombreuses recherches et à de multiples correspondances, c'est l'obtention de tous ces renseignements qui a été la cause involontaire du retard apporté à ses conclusions.

Ajoutons que la commission publie les renseignements et les textes qu'elle a en mains.

Elle n'a pas la prétention de clore une question dont, cela est plus que probable, tous les éléments ne sont pas encore connus, elle a la conscience de mettre au jour tous les documents qu'elle possède.

Pour bien faire ressortir chaque modification, elle a cru devoir adopter l'ordre chronologique, et c'est ainsi qu'elle présente son œuvre, en la faisant suivre d'observations.

Les pièces justificatives, indiquées par des lettres, sont annexées au présent travail. En raison de l'intérêt considérable de l'histoire de la fabrication du rouge turc rapide et de l'emploi des corps gras, les procédés y relatifs sont mentionnés suivant leur ordre d'apparition.

Il nous paraît qu'ainsi les priorités ressortiront de façons plus palpables et d'autant plus évidentes.

Suivent des tableaux chronologiques des découvertes, puis les conclusions de la commission.

CONCLUSIONS

La commission constate, en effet, dans le passage de *l'Histoire documentaire* relatif aux sulforicinates, l'omission du mot *soluble*, à propos de l'emploi du Castor oil. Cette omission, toute involontaire, a été certainement rectifiée par les praticiens, qui savent que l'huile de ricin n'est pas employée, en impression, à l'état naturel. Cela ressort, du reste, des publications précédentes de M. Dépierre, l'auteur de l'article, qui a toujours parlé de l'huile de ricin *sulfonée* ou des *sulforicinates* (voir *Etudes sur l'Exposition de* 1878, par E. Lacroix, 1878, p. 387, et *Traité de l'impression*, par Joseph Dépierre, 1892, t. II, p. 233.

D'après les documents que la commission produit, il ressortirait que c'est au docteur Wuth que l'on doit l'emploi de l'huile de ricin, vers 1875-1876, ainsi que la fabrication du sulforicinate de soude. M. Storck a préparé le sulforicinate d'ammoniaque, mais seulement en 1877 (voir la note au n° 36).

La commission fait observer qu'au moment où le procédé nouveau de fabrication du rouge turc a fait son apparition, tous les éléments essentiels sur lesquels il est basé : emploi de l'acide sulfoléique, et vaporisage après teinture, étaient connus.

La mise sur pied du procédé ne tenait plus qu'à l'emploi de l'alizarine artificielle et à des questions de détail, dont l'importance, cependant, n'échappe à personne, mais qui n'exigeaient le concours d'aucun principe nouveau.

Il n'en est pas moins vrai que la réussite a été loin de couronner tous les efforts tentés de tous côtés pour arriver au but, et que l'exécution du rouge uni comportait de grandes difficultés.

Les attestations produites par M. Félix Weber établissent sa priorité, mais le procédé qu'il a installé à Pfastatt et à Netstall, dans la fabrique de son père, n'a été appliqué qu'à la fabrication du rouge uni avec surimpression noire et à celle des articles rouge, noir et blanc (surtout pour le genre mouchoir alizarine), et non à la production en grand du rouge destiné à la vente en uni, et qu'Horace Kœchlin a réalisée dans la maison de Wesserling.

PIÈCES JUSTIFICATIVES

Pièce A. — **Lettre de M. H. Schmid, 10 décembre 1902.**

On lit dans *l'Histoire documentaire*, p. 341 :

«... vers 1872 nous vint d'Angleterre un produit absolument soluble dû au docteur Wuth et dénommé « Castor oil », c'était du sulforicinate de soude ; peu après, vers 1874, il fut fabriqué en France, sur les indications de M. Storck. »

D'après M. Storck (ouvrage du docteur Lauber), les sulforicinates solubles n'ont fait leur apparition sur le marché que vers 1877, savoir :

Sulforicinate de soude de Wuth (J. M. Sumner).

Sulforicinate d'ammoniaque de Storck (P. Lhonoré et Cie).

Ces deux procédés ont fait leur apparition à peu près en même temps. Avant cette époque, l'huile de ricin n'avait aucun emploi dans l'impression.

« Castor oil » désigne l'huile de ricin et n'a jamais désigné le produit sulfoné ; les sulforicinates, en anglais, étaient et sont encore dénommés : « Turkey red oil ».

Pièce B. — **Lettre de M. F. Weber, du 10 déc. 1902.**

A l'occasion d'un article de M. Henri Schmid dans la *Farber-Zeitung de Lehne* (n° 23, 1er décembre 1902), intitulé : « Notizen zur Geschichtte des Turkischrot Oles », je tiens à établir que, dès le premier semestre de 1874, j'ai vaporisé des mordants d'alumine, après teinture en alizarine, avec du sulfoléate d'ammoniaque. Ce nouveau procédé a été pratiqué dans la fabrique de Pfastatt pour différents articles rouge alizarine teinture en impression et en uni (rouge turc). Dès 1875, mon père, J.-J. Weber-Rott, à Netstall, a appliqué ce procédé à l'article mouchoir alizarine, qui a eu un grand succès pendant plusieurs années.

Mes livres de fabrication de cette époque en font foi.

Signé : FÉLIX WEBER-GUTH.

Pièce C. — **Procédé Moisson.**

(*Extrait de Leuchs.*)

Le procédé d'huilage breveté par Moisson, en 1834, est remarquable. Il diffère des autres méthodes en ce que l'auteur donne, au lieu de 10 ou 11 passages en huile, comme d'ordinaire, un seul bain d'huile et ensuite un vaporisage.

(Il n'y a rien d'indiqué relativement à la valeur du rouge.)

Pièce D. — **Brevet John Mercer et Greenwood.**

Procédé pour teindre et imprimer du rouge turc et d'autres couleurs.

22 juin 1846)

Le principe de ce procédé repose sur la préparation et l'application d'huiles spéciales (d'olives ou d'autres végétales) dans les procédés de teinture et d'impression du rouge turc.

« L'huile sulfatée *A* » est préparée en mélangeant fréquemment et laissant digérer pendant dix jours une mesure d'acide sulfurique du commerce avec huit mesures d'huile d'olives. On ajoute ensuite trois ou quatre gallons d'eau, on brasse bien, on ajoute trois ou quatre livres de sel commun. On laisse reposer, l'huile surnage, elle est claire.

L'huile sulfatée oxydée est préparée en ajoutant, par gallon d'huile sulfatée *A*, neuf gallons de chlorure de soude, on brasse et fait bouillir jusqu'à ce que le mélange cesse de blanchir un échantillon de calicot teint en bleu indigo clair. Ou bien, au lieu d'appliquer la chaleur, nous ajoutons graduellement de l'acide sulfurique étendu de 24 parties d'eau, jusqu'à ce que le mélange ne blanchisse plus l'échantillon d'indigo ; ou bien nous traitons l'huile sulfatée *A*, mélangée d'un égal volume d'eau, par l'air atmosphérique chauffé à 220° F. et de la vapeur. Le courant gazeux doit passer dans l'huile pendant dix jours. Le procédé devient plus rapide quand on ajoute de la bouse de vache, de l'eau de son, de l'huile de lin, du sulfate de cuivre et du sel.

L'huile sulfatée peut également être oxydée par le chlorate, le bichromate de potasse, le nitrate de soude ou de potasse, conformément au procédé décrit pour l'hypochlorite de soude.

L'*huile oxydée* est l'huile commune, non sulfatée, mais traitée comme nous l'avons décrit pour l'huile sulfatée.

Pour la teinture ou l'impresion rouge turc on prend :

Deux quarts d'huile sulfatée oxydée et deux quarts d'huile oxydée :

Douze gallons de lessive de potasse d'Amérique à 2° Tw.

Les tissus sont imprégnés de cette liqueur à la manière qui est pratiquée pour le rouge turc.

Secondement, application de l'huile sur tissu pour l'oxyder ensuite dans le procédé de rouge turc par teinture et par impression.

On prend une pinte de carbonate de potasse et de potasse caustique à parties égales (ou de sel de soude caustique), chauffer jusqu'à ce que la vapeur cesse d'être humide, ajouter deux gallons d'huile d'olives, chauffer le mélange à 300° F. environ et maintenir la température jusqu'à ce que l'huile ait dissout toute la potasse. Les vapeurs humides et l'acide carbonique s'étant tout d'abord dégagés, le mélange étant descendu au-dessous de 200° F., on ajoute deux gallons d'eau. Cette préparation d'huile est à appliquer aux tissus et à oxyder à la manière ordinaire, comme il est facile de comprendre, mais nous préférons le procédé d'oxydation décrit ci-dessus.

Troisièmement : Cette méthode est relative à l'oxydation au coton huilé, conformément à l'ancien usage ou suivant la manière indiquée dans la seconde partie.

On suspend le coton dans une chambre fermée, et on introduit dans cette chambre une vapeur oxydante. Pour la produire, on prend un gallon de solution de chlorure de chaux à 90° T. pour chaque pinte d'huile qui se trouve dans le tissu. On ajoute à cette solution 5 onces de sel ammoniac dissous dans une pinte d'eau bouillante. Nous plaçons ce mélange dans un réservoir convenable muni d'un tuyau destiné à amener le gaz dans la chambre et on chauffe à 150° F. La vapeur pénètre et oxyde la marchandise. Une autre méthode consiste à oxyder l'huile au moyen d'air et de vapeur.

Pièce E1. — **Article de Sharp** (*Dyers and Col*, 1891 p. 30.)

Lightfoot a pris un brevet, en 1864, pour les huiles sulfonées et leur application à la teinture et à l'impression (voir pièce F).

Or, ce produit était d'un emploi assez général dans bien des maisons du Yorkshire, en 1851. On le préparait conformément à la méthode décrite dans la patente de Henri William Kipley, de Bradford, du 19 septembre 1850, et qui visait particulièrement l'apprêt des pièces teintes en noir, il s'agissait d'un article spécial sur lequel on appliquait l'huile ou les matières oléagineuses, avec une brosse rotative, sur une face du tissu. La méthode Kipley appliquait le sulfoléate d'ammoniaque en solution aqueuse. Cet apprêt donnait de l'intensité au noir.

Pièce E2. — **Lettre de M. Gros-Renaud.**

Déville, 26 mars 1903.

...En 1862, un nommé Jæger est venu nous proposer, pendant que j'étais chimiste dans la maison Franck et Bœringer, à Mulhouse, l'emploi, pour fixer les couleurs, de l'huile d'olives traitée par l'acide sulfurique.

GROS-RENAUD.

Pièce F. — **Extrait du brevet anglais n° 769, du 28 mars 1864, accordé à John Lightfoot of Accrington, pour « perfectionnements dans la teinture et l'impression des tissus et filés et dans la fixation plus permanente de certains mordants sur ces derniers ».**

Le brevet concerne, entre autres, une méthode perfectionnée de fixer les mordants et les matières colorantes de la garance ou garancine avant le savonnage ou chlorage. A cet effet, l'inventeur se sert d'une préparation à base d'huile d'olives (ou d'une autre huile grasse), qu'il obtient en traitant l'huile par H^2SO^4, en évitant une élévation de la température, en abandonnant le mélange pendant deux jours, en lavant le produit d'abord à l'eau chaude, ensuite avec une solution de sel et en dissolvant le produit acide lavé dans un léger excès d'un alcali.

C'est donc la préparation d'acide sulfoléique resp. du sulfoléate alcalin. — Note de la commission.

Emploi de cette huile sulfonée :

On imprime les mordants (*Al*, etc.), oxyde, dégomme, teint en garance ou garancine et sèche. Ensuite on prépare dans un bain contenant une partie d'huile sulfonée et neutralisée sur sept parties d'eau, sèche et *vaporise* avec ou sans pression. On termine comme d'ordinaire, en chlorant ou savonnant.

Pièce G. — **Extraits des lettres de M. Léon Stamm.**

... 20 janvier 1903.

. . . . . .

G1) J'ajouterai, cependant, que, dans le courant de l'année 1875-1876, Horace Kœchlin étudia les différentes huiles et notamment l'huile de ricin, au point de vue de la fabrication du rouge. L'emploi de cette dernière se généralisa plus tard.

G2) ...Ganzer faisait son sulfoléate avec parties égales d'huile et d'acide sulfurique (huile d'olives). Dans ses premiers essais, il avait imprimé à la planche sur tissu foulardé en sulfoléate d'ammoniaque et séché au tambour.

G3) Le procédé de rouge d'Horace Kœchlin a été vendu en Angleterre en *mars* 1876.

G4) H. Kœchlin entre à Wesserling en décembre 1873.

G5) La première application de rouge, qui doit remonter à 1874 (puisque j'ai trouvé cette fabrication installée, à mon retour à Wesserling, en mars 1875), est un fond rouge utilisé surtout pour meuble grisaille.

24 mai 1909.

G6) ...Pour préciser davantage, je puis reporter au deuxième semestre de 1876 la série d'essais faits par Horace Kœchlin *en petit* sur toutes sortes d'huiles achetées n'importe où...

Après le départ d'Horace Kœchlin, le 30 janvier 1877, le procédé à l'huile de ricin a été repris et perfectionné par Jules Meyer et employé en grand à partir de 1878.

Pièce H. — **Procédé Félix Weber.**

Novembre 1874.

Passer les pièces blanchies deux fois sur foulard en sulfoléate d'ammoniaque et demi (I).

Sécher à l'étendage chaud à crochets.

Vaporiser une demi-heure.

Foularder deux fois en pyrolignite d'alumine à 5° B. (II).

Sécher à l'étendage chaud et fixer 36 heures, 28 à 34° C.

Dégommer en bouse et craie à 50° C.

Laver.

Teindre en alizarine *R*3 (B. A. S. F.) en allant jusqu'au bouillon.

Laver et sécher.

Passer deux fois en sulfoléate d'ammoniaque et demi à chaud à 40° C.

Sécher et vaporiser une demi-heure.

Laver et savonner, laver et sécher.

I. — *Sulfoléate d'ammoniaque.*

10 parties acide sulfoléique.
10 — eau tiède.
1 — ammoniaque.
40 — eau.

—

Préparation de l'acide sulfoléique.

32 lit. (environ 28 kgr.) huile d'olives.
4 — (environ 7kgr. 370) acide sulfurique à 66° B.

On met, dans quatre terrines de grès, 8 litres d'huile et y ajoute peu à peu, en remuant toujours et en évitant trop d'échauffement, 1 litre d'acide sulfurique. Quand le mélange est fait, on continue à remuer encore trois quarts d'heure et laisse ensuite reposer deux à trois jours.

On réunit alors le mélange épais dans un fût de 400 litres et le délaye soigneusement avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que le fût soit rempli.

On y ajoute 6 kgr. 400 de sel de cuisine.

On laisse reposer, et quand tout l'acide sulfoléique surnage, on laisse écouler l'eau acidulée.

On répète ce lavage encore une ou deux fois et décante ensuite l'acide sulfoléique qui surnage, dont on obtient 35 *kilogrammes.*

—

II. — *Mordant rouge 5° B.*

16 lit. pyrolignite d'alumine à 10° C.
9 3/4 — eau.
1/4 — extrait de Lima à 20°.
6 — eau d'adragante.
32 lit.

Pyrolignite d'alumine à 10° B.

112.500 kgr. alun en poudre.
97.500 — pyrolignite de plomb.
450 lit. eau.
donne 450 — à 10° B.

Pièce I. — **Lettre Weber et Cie.** (*Traduction.*)

Netstall, 4 février 1903.

Monsieur F. Weber-Guth,
Mulhouse (Alsace).

Par la présente, nous vous donnons quelques informations sur l'*introduction de la teinture rouge en alizarine dans la maison F. Weber, à Netstall.*

Les premiers essais pour la fabrication du *rouge alizarine au sulfoléate d'ammoniaque* furent faits dans la maison F. Weber, à Netstall, notre prédécesseur, en *automne de l'année* 1874, par *J.-J. Weber-Rott.*

Notre sieur Gaspard Weber-Wollstadt (écrivain de la présente) a eu l'avantage de faire les premiers essais pour la préparation du sulfoléate d'ammoniaque sous la direction de son oncle, M. Weber-Rott. Par suite de son départ pour Cernay, en novembre 1874, il reçut de son père, M. C. Weber, un échantillon du rouge alizarine, nouveau procédé. C'est l'échantillon 1874 ci-joint.

Les essais furent continués par M. Weber-Rott et, entre temps, on gravait les dessins, de sorte qu'en *janvier* 1875 *on pouvait commencer la fabrication.*

A la date du 16 janvier 1875, MM. Meister, Lucius Brüning, de Hœchst-sur-Mer, facturaient à M. F. Weber, à Netstall, un fût alizarine 2*A* 10 p. 100 net 25 kgr. à 10 fr. 25 par kilogramme net, sans escompte.

Ci-joint, nous vous adressons encore quelques échantillons de « bandanas, rouge alizarine, noir et blanc sur calicot, satin, satin avec apprêt-soie (gaufrage) » et un échantillon de dessin meuble.

Nous serions bien satisfaits si ces indications pouvaient vous être utiles et vous saluons, Monsieur, amicalement.

Signé : WEBER et Cie.

Pièce K. — **Procédé de teinture rouge turc.**

Pli cacheté n° 213, déposé le 9 juin 1875 par Horace Kœchlin et ouvert à la séance du 27 septembre 1899.

Le procédé suivant me sert à faire du rouge turc. Les pièces sont mordancées avec le bain suivant :

1 lit. acétate d'alumine 10°.
2 — eau.
3/8 — acétate de chaux 18°.
1/16 — acétate de magnésie.

Quand les pièces sont sèches, on les passe à froid en :

1 lit. silicate de soude 20°.
10 — eau.
1/4 — ammoniaque.

lave bien, sèche et *foularde* avec :

1 lit. alizarine artificielle.
3 — eau de gomme mince.
01.05 soude caustique 38°.
1/4 — oléine X.
100 gr. phosphate de soude.

Suivant la concentration de l'alizarine, on prend la couleur plus ou moins étendue, en ayant soin d'ajouter 20 grammes phosphate de soude par litre d'eau de coupure.

Vaporiser pendant 2 heures à 2 heures et demi, savonner, acider, etc.

Les rouges obtenus par ce procédé peuvent rivaliser avec les rouges faits par la teinture et sont d'un prix moins élevé.

Oléine X.

10 lit. huile d'olives.
2 — acide sulfurique.

ajouter l'acide par petites portions, étendre de 300 litres d'eau, précipiter par du sel marin et mettre sur filtre. On obtient ainsi une pâte blanche, qu'il est aisé de délayer dans les couleurs et qui doit être de l'oléine hydratée ou oxydée, car il se dégage beaucoup d'acide sulfureux au moment où on l'étend d'eau.

Pièce L. — **Extrait de la lettre de M. Henri Schmid.**

17 décembre 1902.

. . . . . .

Il résulte d'une lettre de la maison Sumner que le docteur Wuth était jusqu'en 1876 chimiste chez Steiner, à Church, qu'à cette époque il préparait le sulforicinate pour le commerce. Ceci concorde avec l'extrait des registres des drogues de la maison Scheurer-Rott (*Pièce P.*, p. 28).

Pièce M. — **Lettre Steiner.** (*Traduction.*)

Church-Lancashire, 31 mars 1904.

General Secretary, Société industrielle de Mulhouse, Mulhouse.

Nous ne sommes pas en mesure d'affirmer d'une façon décisive que le Castor Oil n'ait pas été employé dans notre établissement pendant la période de 1874 ou 1875 que vous indiquez. Mais nous nous sommes assurés qu'il était employé pendant l'année 1877 et qu'à cette époque on l'ajoutait au bain de teinture, lorsqu'il s'agissait de fixer notre rouge turc sur le tissu. Nous pouvons dire aussi qu'à cette époque, à peu près, nous avons acheté cet article au docteur Wuth. Nous ne pourrions cependant point affirmer que le Castor Oil soluble n'ait jamais été employé chez nous pendant le temps que le docteur Wuth a passé dans notre fabrique en 1874 ou 1875.

Nous sommes au regret de ne pas pouvoir vous donner une réponse plus exacte à l'enquête que vous faites, mais nous espérons que ce renseignement sera de quelque utilité à votre honorable Société.

For F. Steiner and C° Limited,
HENRI GILL.

Pièce N.

On relève dans les livres de la maison Scheurer-Lauth et Cie, à Thann :

Huile soluble de Manchester (*Sumner*). — Délivré par le magasin de drogues au laboratoire : 12 kilogrammes, le 5 janvier 1876.

Pièce O. — **Procédé de rouge turc créé dans la maison de Wesserling par Horace Kœchlin et vendu en Angleterre, en 1876 (mars), à Walter-Crum.**

1° Foularder en sulfoléate d'ammoniaque 30 p. 100;
2° Sécher;
3° Vaporiser une heure ;
4° Foularder en sous-sulfate d'alumine 20° B. ;
5° Sécher ;
6° Passer en silicate d'ammoniaque trois minutes à froid :

10 lit. eau froide,
1 — silicate de soude 20° B.
1/8 — ammoniaque.

7° Laver.
8° Teinture pour 10 kilogrammes tissu :

800 gr. alizarine 20 p. 100.
800 — acétate de chaux à 18° B.
100 — tannin.
11.6 albumine de sang à 100 gr. par litre.

9° Laver et sécher.
10° Foularder en sulfoléate d'ammoniaque 15 p. 100.
11° Sécher et vaporiser une heure.
12° Lavage, savon bouillant, lavage et séchage.

—

Préparation du solfoléate d'ammoniaque.

4 kgr. huile d'olives } mélanger peu à peu.
4 — acide sulfurique 66° }

Laisser reposer 12 heures, puis ajouter :

80 lit. eau froide, bien remuer.

On prépare ainsi six portions, on agite pendant 15 minutes, le lendemain on recueille le liquide surnageant, on soutire l'eau acide. Les six portions réunies rendent :

165 kgr. qui sont neutralisés par
18 — ammoniaque.

Pour la première préparation on prend :

30 kgr. de pâte,
100 lit. eau.

Pour la deuxième :

15 kgr. de pâte.
100 lit. eau.

—

Mordant d'alumine.

30 kgr. sulfate d'alumine, dissoudre dans
30 — eau bouillante, ajouter peu à peu
17 — carbonate de soude dissous dans
30 — eau bouillante, puis
3 k.3/4 acide pyroligneux à 2° B.

Laisser refroidir et porter le tout à 20° B.

Pièce P. — **Huile pour rouge turc (Sumner).**

Extrait des livres de drogues de la maison Scheurer-Rott et Cie, de Thann. — Date de la première facture de grandes quantités : 23 janvier 1877.

Pièce Q. — **Procédé rapide d'avivage du rouge turc teinture avec oxyde d'étain.**

Pli cacheté n° 281, déposé le 11 février 1879 par M. Horace Kœchlin et ouvert à la séance de la Société industrielle du 27 septembre 1899.

Pour obtenir un rouge turc vif, il faut, après teinture, savonner pendant quelques heures. Avec le procédé suivant, j'obtiens sans aucun savon un rouge aussi vif que les rouges savonnés.

Passer le tissu ou le fil en sulfoléate d'ammoniaque étendu de quatre fois son volume d'eau, sécher, vaporiser, puis passer en sulfate d'alumine neutralisé. Laver sans sécher et teindre.

Pour 100 mètres de tissu, il faut :

2 kgr. alizarine.
2 — acétate de chaux 18°.
1 2 — acide sulfoléique.
4 — oxyde stannique ou acide métastannique.

C'est à l'addition de l'oxyde (je l'obtiens en ajoutant du carbonate de soude à du nitromuriate d'étain étendu d'eau) qu'est due la vivacité du rouge.

Un passage en sulfoléate d'ammoniaque et un vaporisage avivent la nuance du rouge.

VII. — IMPRESSION

A. — *Procédés et formules.*

VIII. — **IMPRESSION MULTICOLORE du bord dans la fabrication du chapeau,** par M. **FRIEDRICH AIX** (*Färber. Zeit.*, t. **20**, p. 265 ; 1909.)

Le dessin multicolore du bord d'un chapeau, surtout lorsqu'il est un peu compliqué, est difficile à réaliser par le tissage ; aussi s'adresse-t-on à l'impression. Parmi les colorants qui s'emploient le plus fréquemment pour l'impression du feutre, l'auteur cite : le *bleu patenté*, le *vert brillant foulon*, le *vert pour laine*, le *cyanol*, le *tétracyanol*, le *vert foulon*, l'*alizarine sephirol*, le *vert cyanol vrai*, l'*amarante*, le *rouge azo*, l'*azofuchsine acide*, l'*azofuchsine*, la *lanafuchsine*, l'*azo-orseille*, l'*azorubine*, le *jaune foulon*, le *jaune acide*, le *jaune métanile*, etc.

Le colorant est dissous dans l'eau ; puis on ajoute de la gomme pour épaissir la solution et un agent fixateur, l'acide acétique.

Voici les proportions à employer pour quelques teintes usuelles :

Brun : on dissout dans l'eau bouillante 1 gramme de *bleu patenté A*, 12 gr. 5 de *jaune foulon N*, et 6 gr. 5 de *lanafuchsine 6B* ; on ajoute ensuite à la solution 180 grammes de gomme, en portant encore une fois à l'ébullition ; après refroidissement, on ajoute, en agitant, 100 grammes d'acide acétique à 36 p. 100, puis on passe à travers un tamis fin.

Gris moyen : jaune métanile O, 9 grammes ; *lanafuchsine 6B*, 14 grammes ; *bleu patenté A*, 7 grammes ; eau, 690 grammes ; gomme, 180 grammes ; acide acétique, 100 grammes.

Vert foncé : amarante, 3 grammes ; *jaune foulon O*, 16 grammes ; *vert brillant foulon B*, 8 grammes ; eau, 693 grammes ; gomme, 180 grammes ; acide acétique, 100 grammes.

Réséda foncé : bleu patenté A, 2 grammes ; *jaune foulon O*, 8 grammes ; *lanafuchsine 6B*, 4 grammes ; eau, 700 grammes ; gomme, 186 grammes ; acide acétique, 100 grammes.

Lorsque le bain ainsi préparé est trop épais pour l'impression, on ne peut se contenter de l'éclaircir par addition d'eau ou d'acide acétique, car on modifierait la teinte ; il est souvent préférable de la recommencer ; la correction de teinte peut cependant se faire par addition de couleurs convenablement choisies.

Au moyen du bain préparé ainsi qu'il est dit plus haut, on imprime l'anneau de feutre, qui constitue le bord du chapeau, par les procédés ordinaires (au papier) sous une pression de 15 atmosphères, que l'on maintient trois à cinq secondes. L'impression se fait sur une largeur de 9 cm. 5 pour les chapeaux à large bord et sur une largeur de 6 cm. 5 pour les chapeaux à bord étroit, c'est-à-dire, en général, de façon à opérer sur un excès de 1 centimètre environ.

Après l'impression, la couleur est fixée par le vaporisage. Le feutre soumis au vaporisage ne doit être ni trop sec, ni trop humide. L'appareil décatisseur habituel ne donne pas de bons résultats ; il est préférable de faire le vaporisage dans une chambre en forme de cloche, de façon que l'eau condensée puisse s'écouler et qu'il ne tombe pas de gouttelettes d'eau sur le feutre.

Le vaporisage terminé, on lave à l'eau tiède, on brosse le feutre mouillé, on essore, on sèche et on finit à la manière habituelle.

P. CARRÉ.

VIII. — **BRUN FUSCAMINE,** par M. **HENRI SCHMID** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909) (voir B. F. 392891, *R. G. M. C.*, mars 1909, p. 91).

Le brun, engendré sur la fibre par oxydation de la paraphénylènediamine (*paramine extra* de la B. A. S. F.) et connu en impression sous le nom de *brun paramine*, a trouvé dès le début un accueil favorable de la part de l'imprimeur, à cause de la simplicité de son emploi, son prix de revient modéré, sa grande solidité au savon et la facilité avec laquelle il se prête au genre enlevage.

Cependant, le *brun paramine* étant doué d'un reflet rougeâtre, le besoin se fit bientôt sentir de posséder un brun analogue à nuance jaunâtre.

Dans mes recherches de bases aromatiques appropriées, donnant des colorants bruns francs par oxydation sur l'étoffe, je me suis arrêté au métaaminophénol, qui, soumis à la réaction Prud'homme, fournit un brun s'éloignant considérablement du *brun paramine* et présentant un ton jaunâtre remarquable. Le métaaminophénol est livré au commerce, à l'état de pureté, sous le nom de *Fuscamine G* par la Badische Anilin und Sodafabrik (1). Celle-ci a aussi trouvé que d'autres composés métaoxyamino, par exemple les métaaminocrésols ($CH_3 - OH - NH_2 = 1 : 2 : 4$ ou $1 : 4 : 2$), peuvent remplacer le métaaminophénol dans l'emploi susdit et que le métaaminocrésol $1 : 4 : 2$ produit même des nuances plus jaunâtres que le 1,2 aminophénol.

J'ai constaté que la dose de ferrocyanure dans la composition de la couleur vapeur de *brun fuscamine* peut être réduite à un minimum de 3 à 5 grammes par litre, sans entraver la réaction.

Pour obtenir un brun moyen, on composerait, par exemple, le bain de foulardage de

(1) Brevet français 392891, D. R. P. 210643.

20 gr. *fuscamine G* B. A. S. F.
20 — acide chlorhydrique 20° B.
400 — eau, dissoudre en chauffant :
25 — chlorate de soude.
100 — eau chaude.
5 — ferrocyanure de potasse.
100 — eau.
mettre avec de l'eau à 1 litre.

Seché à la hot-flue, le tissu foulardé présente une teinte jaunâtre claire, qui se maintient bien. On imprime les enlevages et on vaporise à la continue pendant 5 à 10 minutes. Ensuite, on passe au gaz ammoniac ou l'on dégomme, à tiède, dans de l'eau faiblement alcalinisée, et on termine par un lavage à l'eau. On peut aussi, après le vaporisage, simplement laver et savonner. Dans tous ces cas, le traitement alcalin a comme but de détruire les traces de bleu de Prusse formé pendant le vaporisage et de purifier la nuance.

Pour obtenir des teintes plus foncées, on prend de 30 à 40 grammes de fuscamine par litre. Cette dernière, du reste, a la propriété de donner même en couleurs d'une faible teneur par exemple de 7 à 10 grammes de fuscamine) des teintes utilisables, de couleur nankin, noisette et paille clairs (voir échantillons).

Pour ces couleurs claires, on fait bien de renforcer la dose de prussiate : on obtient alors des nuances plus pures, présentant surtout sur satin mercerisé des reflets dorés remarquables. Exemple :

10 gr. *fuscamine G.*
10 — acide chlorhydrique 100 B°.
20 — chlorate de soude.
20 — prussiate jaune.
dissous dans 1 litre d'eau.

La résistance à la lumière et au savon du *brun fuscamine* est pratiquement bonne.

Pour les enlevages blancs, on imprime sur foulardé en bain pour *brun fuscamine* les mêmes réserves que sur *brun paramine* par exemple, 400 gomme + 400 sulfite de potasse 45° + 100 rongalite C + 100 gomme = total 1.000 grammes ou du blanc de zinc, additionné de sulfite alcalin.

Pour enluminages colorés, on se sert de laques à l'albumine, additionnées de sulfite et d'acétate alcalin, de couleurs tanniques, dissoutes dans le phénol et additionnées de rongalite, ou de couleurs au soufre, d'indanthrène, etc.

Il est inutile d'ajouter des détails sur l'emploi du *brun fuscamine* comme couleur d'impression.

Un affaiblissement de la fibre par les couleurs à la fuscamine n'est pas à craindre.

VIII. — **VAPORISAGE DES TISSUS. Détermination de la quantité d'air en présence dans le petit appareil Mather-Platt, avant et pendant la marche des pièces, à une température voisine de 100°**, par M. **ALBERT SCHEURER.** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909, p. 283).

La fixation des couleurs à l'hydrosulfite auxquelles on donne un vaporisage de courte durée, peut être compromise par la présence permanente d'air dans la cuve.

Mon but a été de vérifier expérimentalement cette présence dans la cuve de vaporisage au moyen de l'appareil que j'ai dénommé aéromètre et dont j'ai donné la description dans les *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, année 1908, p. 201.

Installation. — Avant de pénétrer dans la cuve, la vapeur sortant de la chaudière traverse un détendeur à demi rempli d'eau, et dans lequel elle se sature.

On entretient dans cet appareil une pression de 0 kgr. 7 = 116° et une pression de 0 kgr. 1 dans la plaque à vapeur qui forme le plafond de la cuve.

Première expérience. — On met l'appareil de vaporisage en train, sans y faire passer aucune marchandise, et le régime étant établi, on attend deux heures avant de faire la première expérience. La température est de 98° et la pression atmosphérique de 718 mm. 2.

HEURE	AIR °/° EN VOLUME DANS LA VAPEUR A 98°	
9.30	1,32	
9.45	1,33	
10,—	1,12	
10,30	1.23	Passage de doubliers
10.45	1.23	Passage de doubliers
11,—	1,23	Passage de doubliers
11.15	1,23	Passage de doubliers

L'analyse de l'air recueilli a donné :

79 p. 100 azote.
21 p. 100 oxygène.

Deuxième expérience. — Identique en tous les points à la précédente, mais en vaporisant des pièces imprimées en uni avec une couleur fournissant sur le tissu 300 grammes d'hydrosulfite-formaldéhyde conc. *NF* par 100 mètres.

	AIR °/° EN VOLUME DANS LA VAPEUR A 98°
Pendant le passage des doubliers et avant le passage des pièces.	0,77 et 0,82
Au début du passage des pièces	1,12
Pendant le passage de la 5me pièce. . . .	0,3

L'analyse des gaz n'a malheureusement pas pu être faite : leur volume est inférieur à celui occupé par l'azote seul pendant le passage des doubliers qui a précédé celui des pièces plaquées avec une couleur à l'hydrosulfite.

L'absorption de l'oxygène est plausible, tandis qu'une absorption d'azote par l'hydrosulfite est difficile à admettre.

La seule conclusion certaine que l'on puisse tirer de ces essais, est que le volume d'air en présence dans la vapeur varie d'une opération à l'autre (1).

CAUSES SUSCEPTIBLES DE DÉTERMINER DES VARIATIONS

1° *Les gaz que l'eau d'alimentation tient en solution.*

588 grammes d'eau fluviale fournissent 1 mètre cube de vapeur à 100° sous la pression de 760 millimètres de mercure, et renferment moins de 7 centimètres cubes d'oxygène et 13 centimètres cubes d'azote.

De ce fait, un appareil de vaporisage de 12 mètres cubes, rempli de cette vapeur, ne contiendra pas plus de 72 centimètres cubes d'oxygène et 150 centimètres cubes d'azote.

Il est inutile d'insister sur une cause d'aussi faible importance.

2° *Des différences de pression et de débit de la vapeur.*

Des différences accidentelles de cette nature n'ont pu se produire, en raison de la surveillance particulière à

(1) La partie expérimentale de ces essais a été exécutée par M. Henri Grosheintz fils.

laquelle les appareils ont été soumis pendant le cours de ces expériences.

3° *Rentrées d'air.*

Elles pourraient avoir lieu par la fente qui livre passage au tissu malgré le dégagement de vapeur qui devrait y faire obstacle et grâce à l'entraînement produit par le mouvement du tissu. Mais la première expérience ne permet pas cette interprétation.

D'autres circonstances concourent au même but : l'air renfermé dans les pores du tissu et qui se dégagerait au sein de la vapeur par l'effet de la dilatation, ou son déplacement par l'eau condensée dans les fibres.

Dans la première expérience, cet apport d'air ne s'est pas fait sentir.

L'hypothèse la plus probable consiste à admettre des rentrées d'air accidentelles faibles, dues à une mauvaise obturation des ouvertures de la cuve (évents placés à l'arrière pour l'introduction de l'air, portes, fissures, etc.).

Ces rentrées offrent précisément le caractère de variabilité que nous avons constaté.

Quand, dans une cuve à marche normale, on fait passer une grande quantité de vapeur, les rentrées d'air peuvent diminuer par la légère augmentation de pression produite; même en les supposant constantes, un plus grand afflux de vapeur abaisse le pourcentage de l'air.

Le succès obtenu par ce moyen dans le vaporisage de certains articles pourrait n'être dû qu'à cette cause.

M. Paul Jeanmaire, en appliquant au vaporisage continu de courte durée l'introduction de la vapeur par le haut de l'appareil et les rentrées et sorties du tissu par le bas, a réussi ces mêmes articles, sans avoir recours à une consommation exagérée de vapeur.

IX. — APPRÊTS

A. — *Procédés et formules.*

IX. — **PROTAMOL (Emploi dans l'industrie textile; et remarques générales sur les apprêts)**, par M. **H. WALLAND** (*Osterr. Woll. u. Lein-Ind.*, t. **24**, p. 920; 1909).

A côté de l'amidon de riz, ce produit renferme 9 p. 100 de colle et 1 p. 100 de graisse. Il est absolument exempt de son et de substances minérales; mis en suspension dans l'eau, il donne une réaction neutre. Sa teneur en eau est d'environ 9 p. 100. Les propriétés réellement avantageuses du protamol l'ont fait employer par beaucoup d'industries textiles. Lorsqu'on chauffe à 60-70° le liquide laiteux obtenu en le mettant en suspension dans l'eau, on obtient un empois léger, qui épaissit lentement par refroidissement et donne un apprêt plus raide que la fécule ou l'amidon ordinaire. L'action hydrolysante de l'acide sulfurique ou des diastases sur le protamol est 50 fois plus grande que sur l'amidon ordinaire. Aussi possède-t-il un pouvoir agglutinant supérieur à celui de l'amidon. Son efficacité est intermédiaire entre celles de l'amidon et de la dextrine. La décoction de protamol ne pénètre pas mieux dans l'intérieur des tissus que la décoction ordinaire d'amidon, mais, par suite de la présence de la colle, elle adhère mieux et remplit très bien les mailles du tissu. La décoction aqueuse du protamol paraît se prêter à de nombreux usages. Traitée à froid par la lessive de soude, puis neutralisée par l'acide sulfurique ou par l'acide acétique, elle fournit un produit gélatineux, transparent, et bien supérieur à la colle végétale. La solubilisation par les alcalis des protéines que renferme le protamol, augmente très notablement son pouvoir agglutinant et produit alors sur les tissus de coton et de lin un apprêt beaucoup plus raide que la décoction ordinaire d'amidon. L'auteur indique, en outre, diverses autres applications possibles du protamol. P. CARRÉ.

IX. — **BRODERIES DITES CHIMIQUES (Production de)**, par MM. L. CASSELLA et Cie (B. F. 399529). — Les broderies chimiques sont obtenues d'après deux procédés. D'après l'un, on brode sur un tissu de laine ou de soie, qu'on détruit ensuite par l'action d'une solution aqueuse concentrée et bouillante de soude ou de potasse caustique, de sorte que la broderie est débarrassée de son fond. Ce procédé est coûteux et empêche l'emploi de tous les colorants qui, par l'action de cette solution bouillante de soude ou de potasse caustique, changent de ton ou sont partiellement ou entièrement démontés.

D'après l'autre procédé, la broderie est faite sur un tissu de coton imprégné préalablement d'acide sulfurique dilué ou d'une solution de chlorure d'aluminium et séché ensuite à la température ambiante. La broderie étant faite, le fond est détruit dans une étuve à une température de 80-90°, si on a employé de l'acide sulfurique, ou à 140-150° si on a employé du chlorure d'aluminium. Ce procédé présente divers inconvénients. Il arrive que l'imprégnation attaque le fond déjà avant ou pendant la broderie, et il en résulte des irrégularités dans le dessin. D'autre part, dans beaucoup de cas le canevas n'est détruit qu'incomplètement, et les débris noircis sont difficiles à éliminer et tachent les broderies. En outre, les fils de la broderie même sont quelquefois attaqués et la nuance modifiée.

En ajoutant à la solution servant pour l'imprégnation une substance qui augmente la viscosité, on obtient ainsi une imprégnation plus uniforme, et son effet carbonisant ne se produit point à froid, mais bien à chaud, sans toutefois s'étendre soit à la broderie elle-même, soit à la coloration de celle-ci. En raison de l'apprêt que cette substance donne au canevas, on peut employer des tissus plus légers, ce qui permet d'une part de réaliser une économie et, d'autre part, de faciliter la carbonisation.

Pour augmenter la viscosité de la solution pour l'imprégnation, on peut employer particulièrement la glucose, en outre la dextrine, l'amidon et d'autres épaississants.

Comme substance carbonisante, c'est le sulfate d'alumine qui se recommande en premier lieu. En carbonisant la fibre, il ne la noircit pas, de sorte que les débris ne se voient presque pas. On peut du reste également employer du chlorure d'aluminium, de l'acide sulfurique et d'autres substances carbonisantes, soit seuls, soit en mélange avec du sulfate d'aluminium.

Exemple : le liquide carbonisant est préparé comme suit :

On dissout séparément :

150 grammes de sulfate d'aluminium et 250 grammes de glucose, on mélange les deux solutions et on porte le tout avec de l'eau à environ 1 litre. Suivant le cas, on peut également employer des solutions plus ou moins fortes. Le tissu de coton, débouilli préalablement au carbonate de soude, est immergé pendant un quart d'heure dans le liquide carbonisant à une température ne dépassant pas beaucoup 30° C. : il est ensuite exprimé légèrement et séché, tendu ho-

rizontalement, à 30-40°. On peut appliquer aussi le liquide carbonisant à la brosse.

La destruction du tissu après broderie est effectuée en le chauffant à l'étuve à 140-150° C. La durée de cette opération dépend de la concentration du liquide carbonisant.

IX. — **FEUTRES DE LAINE INDUSTRIELS TANNÉS**, par M. **J. BINET** (B. F. 407358). — On tanne ou quinonise les feutres de laine industriels en faisant absorber aux filaments de laine, à un moment quelconque de leur préparation, une certaine quantité de quinone dans un bain approprié. Le feutre ainsi préparé est beaucoup plus résistant.

IX. — **ENDUIT NACRE**, M. **par J.-B. PAISSEAUFEIL** (B. F. 407092). — Le produit commercial appelé « Essence d'Orient » est une eau ammoniacale tenant en suspension des écailles d'ablettes ou d'autres poissons.

Jusqu'ici, avant de mélanger cette essence d'Orient avec le liquide ou le produit devant lui servir de véhicule, on la laissait déposer, puis le précipité ainsi obtenu était simplement séparé par décantation du liquide surnageant et mêlé, sans autre opération, à une dissolution de celluloïd, de collodion ou de gélatine.

Avec le collodion et le celluloïd, on obtenait une pâte fournissant un enduit sans brillant, par suite de la présence, dans ladite pâte, d'eau ou de traces d'humidité. Aussi, les enduits nacrés, obtenus de cette manière, n'ont-ils jamais pu recevoir d'application commerciale.

Avec la gélatine, on obtenait un produit relativement brillant, mais altérable à l'eau et à l'humidité.

Le dépôt, obtenu par simple décantation, de l'essence d'Orient retient forcément l'eau ammoniacale, qu'il est impossible d'éliminer par dessiccation du dépôt, car dans ce cas les écailles s'agglomèrent, durcissent et deviennent inutilisables.

Pour obtenir l'enduit nacré faisant l'objet de la présente invention, on laisse déposer l'essence d'Orient, puis on décante le liquide surnageant et on le remplace par de l'eau distillée ou de l'eau ordinaire non calcaire.

On laisse déposer, on décante de nouveau et on reprend le dépôt d'écailles d'ablettes par l'acétone, l'éther, l'alcool éthylique ou méthylique, ou par n'importe quel autre produit volatil n'attaquant pas les écailles et miscible à l'eau.

Après mélange intime par agitation, on laisse de nouveau déposer, ce qui se fait assez rapidement, car ce commencement de déshydratation change la texture des écailles et leur aspect, en diminuant leur tendance à rester en suspension dans le liquide.

On décante encore le mélange et on reprend le dépôt par une nouvelle quantité de liquide volatif neuf plus concentré, par exemple de l'acétone, de l'alcool absolu, etc.

On recommence la même opération autant de fois que cela est nécessaire. Ce nombre d'opérations varie avec la quantité d'écailles, qu'est difficile à doser, et le temps pendant lequel on a laissé le dépôt s'effectuer.

On conserve les liquides résiduels provenant des dernières opérations, afin de les faire servir de nouveau à d'autres premiers lavages.

On obtient ainsi, par suite de ces traitements successifs dans des liquides déshydratants, un dépôt d'écailles d'ablettes absolument privé d'humidité.

Il ne reste plus alors qu'à remplacer le liquide décanté par un liquide ou un produit fluide devant servir de véhicule au dépôt.

Si l'on veut, par exemple, fabriquer des perles fausses massives, on remplace le liquide décanté par une dissolution fluide de collodion ou de celluloïd dans de l'acétate d'amyle ou tout autre liquide volatil dissolvant ces matières.

Le mélange se fait par simple malaxage. On obtient une pâte assez liquide, qui, par une courte exposition à l'air, perd la petite quantité de liquide volatil : alcool, acétone, éther, etc., retenue entre les écailles du dépôt.

Cette pâte, absolument anhydre, constitue un enduit nacré brillant, donnant à la perle fausse, sur laquelle il est appliqué, l'orient et le brillant des perles fines.

Il est bien entendu que les perles fausses peuvent être constituées par des boules d'émail, de nacre, d'opale, de corail, de marbre ou de toute autre matière appropriée.

L'enduit peut aussi être constitué par la gutta-percha, la paraffine et toutes les cires végétales ou animales : on remplace alors le liquide décanté, lors du traitement du dépôt, par de la benzine.

Ce liquide est remplacé par du sulfure de carbone, lorsqu'on désire employer un enduit de caoutchouc.

Dans un but d'économie, on peut, après le premier lavage du dépôt avec le liquide volatil déshydratant opéré comme il a été dit plus haut, remplacer les traitements successifs par une évaporation rapide par la chaleur. Il faut, dans ce cas, avoir soin d'employer une quantité suffisante d'acétate d'amyle pour empêcher les écailles de se dessécher et de perdre ainsi leurs qualités.

L'eau s'évapore avant l'acétate d'amyle, qui peut être remplacé par tout autre produit dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'eau ; il est bien entendu que ce liquide ne doit pas altérer les écailles et qu'il doit être miscible au produit ou au liquide devant servir de véhicule à l'enduit.

Quelle que soit la méthode employée, l'enduit conserve son aspect brillant et n'est pas altérable par l'eau et l'humidité.

Cet enduit peut recevoir de multiples applications. Il peut, ainsi qu'il a été dit plus haut, servir pour la fabrication des perles fausses. Il peut être aussi appliqué sur les produits les plus divers : lames d'éventails, corps de jumelles, tissus, etc. Cet enduit peut également être coloré en toutes couleurs.

XI. — RENSEIGNEMENTS ÉCONOMIQUES ET COMMERCIAUX

XI. — **MATIÈRES COLORANTES (L'industrie allemande des) et le nouveau tarif douanier américain** (*Chem. Zeit.*, t. **33**, p. 875; 1909).

L'industrie des matières colorantes, en Allemagne, est sérieusement touchée par le nouveau tarif américain. Bien que la taxe sur les matières colorantes reste la même (30 p. 100 de la valeur), on admet maintenant en franchise les produits suivants : acides naphtylamine et naphtol-sulfoniques et leurs sels de sodium et de potassium, acides aminonaphtolsulfoniques, acide aminosalicylique, dinitrochlorobenzène, acide diaminostilbène-disulfonique, acide métanilique, *p*-nitraniline et diméthylaniline. Les industriels américains pourront, au moyen de ces produits d'importation, fabriquer beaucoup de matières colorantes importantes et concurrencer ainsi les produits d'importation allemande. En présence de cette concurrence, il deviendra nécessaire pour les maisons allemandes, d'établir des usines aux États-Unis. P. CARRÉ.

XI. — **TEINTURE DE LA SOIE (La situation de la)**; par M. **H. SANDER** (*Färber. Zeit.*, t. **20**, p. 281, 1909).

Depuis quelques années, les conditions industrielles sont devenues désavantageuses pour la teinture de la soie, et il arrive de voir de grosses maisons travailler avec perte. Cette situation défavorable est due en grande partie à l'élévation du prix des matières premières nécessaires à cette industrie; c'est ainsi que la valeur du savon augmentait de 50 p. 100, celle de l'étain de 15 p. 100, celle du cachou de 20 p. 100 et que, depuis 1905, la main-d'œuvre augmentait de 12,5 p. 100. De plus, le temps accordé au teinturier pour la livraison, qui était autrefois de huit à dix semaines, n'est plus que de trois à quatre semaines, ce qui lui laisse peu de latitude pour ses achats, ou ce qui l'oblige à emmagasiner de plus grandes quantités de matières premières, ce qui augmente les risques. Ces risques s'accroissent d'autant plus du fait du travail rapide que l'on exige aujourd'hui du teinturier que les procédés actuels de charge et de teinture de la soie demandent plus de temps qu'auparavant. Aussi est-il maintenant indispensable pour le teinturier d'élever ses prix.

P. CARRÉ.

XI. — **SOIE (Le Rapport de 1908 de La « Silk Association » de la Grande-Bretagne et de l'Irlande sur la).**

Nous trouvons que l'industrie de la soie dans le Kashmir, qui a été montée par Sir Thomas Wardle, continue d'être florissante. Les bénéfices pour 1907 atteignent 44.370 livres sterling.

Les statistiques des importations et exportations des tissus de soie manufacturés, en ce qui concerne le Royaume-Uni, montrent que pendant les 5 dernières années les importations sont restées pratiquement stationnaires, le total étant de 12.586.405 pour 1907, tandis que les exportations ont augmenté, durant la même période, de 1.436.734 à 2.009.613.

P. CARRÉ.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 7 AVRIL 1910 (1)

II. — PRODUITS CHIMIQUES

A. — *Minéraux.*

Procédé pour la préparation de fluorure d'aluminium et de sodium [*Hamann et Teisler*] (B. F. 408134, du 20 octobre 1909 au 18 mars 1910).

Procédé pour l'obtention du soufre et de l'acide sulfurique, hors des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux [*W. Feld*] (B. F. 408253, 30 août 1909-23 mars 1910).

Procédé de fabrication du carbonate de baryte [*Société pour l'utilisation de l'air et de ses dérivés*] (B. F. 408358, 21 janvier 1909-25 mars 1910, 1re add. 11627, du 22 janvier 1909 au 30 mars 1910).

Procédé de purification du carbonate de baryte [*Société pour l'utilisation de l'air et de ses dérivés*] (B. F. 408358, du 21 janvier 1909 au 25 mars 1910).

Procédé pour éviter les irrégularités, les corrosions et engorgements résultant de la teneur en fluor des gaz des fours à pyrites dans le fonctionnement des tours et des chambres employées dans la fabrication de l'acide sulfurique [*H. Klencke*] (B. F. 408417, du 29 octobre 1909 au 26 mars 1910).

Traitement des résidus de sulfate de plomb en vue de leur utilisation industrielle [*R. Lhuillier et A. Marion*] (B. F. 408430, du 22 janvier 1909 au 26 mars 1910).

Procédé pour éliminer les gaz nuisibles, principalement l'acide carbonique du peroxyde de sodium [*D. E. Parker*] (B. F. 408476, 30 octobre 1909-28 mars 1910).

Procédé pour la fabrication d'ammoniaque [*Norsk. hydro-elektrisk.Kv. elstofaktieselskab*] (B. F. 408506, 2 novembre 1909-29 mars 1910).

(1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres-coupons internationaux.

Appareil pour l'obtention du soufre liquide servant à la fabrication des soufres coulés sous leurs diverses formes, canons, pains et autres [*A. Boude et fils*] (B. F. 408512, 2 novembre 1909-29 mars 1910).

Procédé pour la fabrication de l'acide sulfurique à l'aide de tours [*Chem. fab. Griesheim-Elecktron*] (1re add. 11633, du 4 octobre 1909 au 30 mars 1910, au B. F. 406641).

Procédé de fabrication de composés du baryum [*C. Rollin et Hedworth-Barium Cy L*] (B. F. 408677 du 6 novembre 1909-2 avril 1910).

Procédé pour tirer de l'ammoniaque de l'azote de l'air, en faisant passer de l'air et de la vapeur d'eau sur de la tourbe chauffée [*G. Jones et P. Suarez*] (B. F. 408771, 9 novembre 1909-5 avril 1910).

Procédé de fabrication du chlorhydrate d'ammoniaque en utilisant le bisulfate de soude ou de potasse [*A. Nouvelle*] (B. F. 408814, 10 novembre 1909-6 avril 1910).

Extincteur-délayeur de lait de chaux [*P. Mortgat*] (B. F. 408852, 2 février 1909-7 avril 1910).

B. — *Organiques.*

Produit insoluble résultant de la condensation des phénols et de la formaldéhyde [*L.H. Baekeland*] (1re add. 11628 du 22 janvier 1909-30 mars 1910 au B. F. 386627).

La base employée doit être inférieure à la quantité nécessaire pour transformer en phénolate, la cinquième partie du phénol.

Procédé pour la préparation d'anhydrides d'acides gras, principalement l'anhydride acétique, au moyen de sels d'acides gras [*T. Goldschmidt*] (1re add. 11635 du 16 octobre 1909-30 mars 1910 au B. F. 407046).

On traite au-dessous de 0° C., un sel d'acide gras et du soufre, par du chlore sec.

IX. — APPRÊTS

A. — *Procédés et formules.*

Feutres de laine industriels quinonisés ou tannés [*J. Binet* B. F. 407358, 25 septembre 1909-26 février 1910]. (Analysé p. 158.)

B. — *Machines et appareils.*

Nouveaux colorants teignant en cuve et le procédé pour leur production [*F. Bayer*] (B. F. 407507, 1er octobre 1909-2 mars 1910).

On chauffe 100 parties d'ibromoisatine en suspension dans le benzène avec 72 parties P Cl^5. Quand le chlorure est formé, on verse le mélange dans 50 parties α-naphtol dans le benzène. Le colorant recueilli teint, sur cuve, le coton en jaune passant au bleu rougeâtre.

Le *p*.-éthoxy-α-naphtol fournit des nuances plus pures et plus bleues.

Avec l'α-anthrol, la nuance est bleu verdâtre.

Perfectionnement aux parenses, encolleuses et parenses-encolleuses [*P. Turlus*] (B. F. 407276, 23 septembre 1909-23 février 1910).

X. — DIVERS

Machine pour la fabrication du linoléum incrusté [*J. Wright*] (B. F. 408017, du 1 octobre 1909-16 mars 1910).

Procédé pour la production de broderies dites chimiques [*L. Cassella et Cie*] (B. F. 399529, du 23 avril 1908-30 juin 1909) (Analysé p. 157).

BIBLIOGRAPHIE

Production électrique de l'ozone et application à l'industrie, l'hygiène et la thérapeutique, par Étienne Douzal, 1 vol. de 115 pages, avec 52 figures. Librairie Béranger, 15, rue des Saints-Pères, Paris.

Ouvrage d'un caractère particulier, qui est plus théorique que pratique. Par exemple : page 70, l'auteur dit : aujourd'hui l'ozone trouve une vaste application dans la fabrication des couleurs ; suit l'indication de l'action des oxydants : *chromates et oxydes métalliques* sur l'aniline avec formules schématiques, puis il est mentionné page 72 : « en passant les fibres dans un bain de sel d'aniline et en les exposant ensuite à l'air ozoné, on obtient le noir aisément direct. » C'est tout, pour les transformations de l'aniline en couleurs par l'ozone.

Même fait pour l'indigo : en deux pages, l'auteur expose les synthèses de Baeyer, d'Heumann, etc., puis il indique, en quelques lignes, que l'air ozonisé transforme en indigo le pseudo-indoxyle et que en 1875 Necki a obtenu de l'indigo en oxydant l'indol par l'ozone. Pour le thioindigo, la purpuro-galline, mêmes formules développées et absence de renseignements quant à la pratique de l'action de l'ozone.

On ne voit pas bien la corrélation entre ces très succinctes indications théoriques et les vastes applications de l'ozone dans la fabrication des couleurs.

Dans le chapitre de la production industrielle de l'ozone, il n'est parlé que des ozoneurs Douzal ; dans le chapitre des applications de l'ozone à l'hygiène, stérilisation de l'eau par l'ozone, il n'est fait mention que des appareils Douzal. Ceci nous dispense d'en dire plus.

∴

Vade-mecum pour l'application des colorants dérivés du goudron, publié par les Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning, 2e édition, 1910.

VEREIN DER CHEMIKER-KOLORISTEN

ASSOCIATION DES CHIMISTES-COLORISTES

PROGRAMME DE LA DEUXIÈME RÉUNION
DU 25-29 MAI 1910, A FRANCFORT-SUR-MEIN

Jeudi 26 *mai* 1910, à 8 *heures du soir :* Rendez-vous de présentation facultatif, dans les grands salons de l'hôtel Bristol.

Vendredi 27 *mai* 1910, 9 *heures :* Séance scientifique dans le grand amphithéâtre de la Société de physique (entrée Kettenhofweg).

1° Docteur F. Erban, Vienne : Sur l'oxydation de l'indigo.

2° Docteur K. Reinking, Ludwigshafen : Les progrès du rongeage de l'indigo par les sulfoxylates de l'aldéhyde formique (rongealite).

3° Docteur Kornfeld, Prague : La teinture en rouge turc.

4° Docteur F. V. Kallab, Offenbach : Analyse et unisson des matières colorantes, avec expériences.

5° Ingénieur supérieur Kuhl des « Siemens-Schuckert-Werken » : L'électrisation dans une usine à impression, avec projections.

6° Docteur E. Kœnig-Höchst : Le développement de la photographie des couleurs, avec projections.

1 heure. — Suspension de la séance, pendant laquelle il sera offert un déjeuner froid.

1 h. 3/4. — Continuation de la séance scientifique.

7° Docteur E. Mertens, Fribourg-in-Brisgau : Sur la photogravure des rouleaux pour impression.

8° Ed. Justin Mueller, Paris : La charge des teintures au point de vue colloïdal.

9° Docteur F. Krais, Tubingen : La régénération des lessives de soude de mercerisation.

3 heures. — Assemblée générale.

1° Communication du président sur le développement et l'activité de la Société (docteur W.-G. Clairmont, Augsbourg).

2° Communication sur la situation scientifique de la Société (docteur J. Klein, Königinhof).

3° Propositions : (I) proposition : Commencer l'exercice social au 1er janvier et l'année de la présidence au 1er juillet (docteur W. G. Clairmont, Augsbourg). (II) proposition : Prendre Vienne pour le siège de la société (F. Richter, Königinhof).

4° Choix du président.

5° Fixation de la prochaine assemblée générale.

Pendant la séance, il sera organisé pour les dames une promenade pour visiter les curiosités de Francfort.

6 heures du soir. — Dîner dans « Palmengarten ».

Samedi 28 *mai*, excursion à Wiesbaden.

P. C.

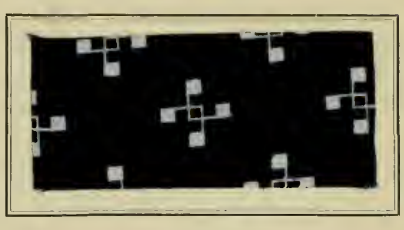
Ce numéro a été mis à la poste à Tours, le 4 mai à 7 heures du soir.

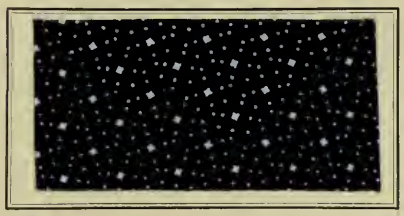
Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

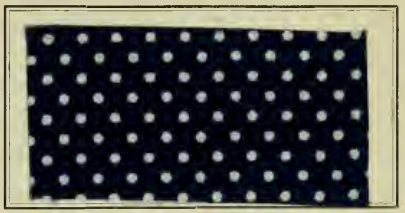
Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

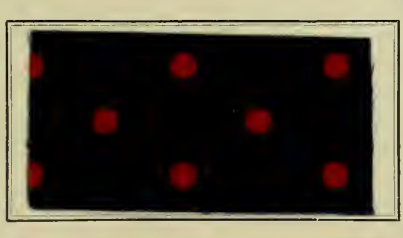
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
de la teinture, de l'impression et des apprêts

NOUVEAU PROCÉDÉ D'ENLEVAGE









WEGELIN, TÉTAZ & C°
MULHOUSE, Alsace.

NOUVEAU PROCÉDÉ D'ENLEVAGE

Breveté ou en instance de brevet

Le nouveau procédé d'enlevage, au moyen duquel les échantillons d'autre part ont été obtenus, présente un progrès sensationel sur les procédés habituels et permet de produire des effets entièrement nouveaux, sans aucun risque pour la fibre quelles que puissent être les surfaces du dessin imprimé en rongeant sur le bleu. Les avantages qu'il présente sont tels, que nous le croyons appelé à remplacer tous les procédés en usage ou actuellement connus.

Aperçu de quelques avantages:

La formation d'oxycellulose est **entièrement éliminée** par l'emploi de ce nouveau procédé et les parties rongées ne subissent aucun affaiblissement du tissu par un traitement prolongé à la soude caustique bouillante à 50 Bé., du reste leur affinité tinctoriale n'est nullement modifiée, ce qui est la meilleure preuve de l'innocuité du procédé, contrairement à ce qui se produit avec les anciens procédés au chromate ou au chlorate qui, étant corrosifs, attaquent la fibre et rendent les tissus ainsi traités beaucoup moins résistants à l'usage malgré tous les soins pris en fabrique pour corriger ce défaut.

Cette supériorité adroitement présentée disposera certainement encore mieux le public en faveur des nouveaux genres bleu et blanc qu'il ne l'est actuellement pour les anciens.

Les couleurs d'impression ne se décomposent pas, grand avantage à opposer au peu de stabilité des couleurs au chlorate, et ni les rouleaux ni les racles ne sont attaqués par les couleurs, ce qui constitue une économie sensible sur les frais d'entretien du matériel.

Il en est de même des sacs et doubliers sur lesquels la couleur n'exerce aucune action; on peut même utiliser des pièces écrues comme doubliers, ce qui n'est possible par aucun autre procédé d'enlevage, et réalise une économie non négligeable.

Les couleurs s'impriment aussi facilement que de l'eau de gomme pure et n'exigent pas d'imprimeurs expérimentés.

Les pièces imprimées et non encore rongées peuvent être conservées indéfiniment sans que le résultat final en soit altéré; elles sont insensibles à la lumière aussi bien qu'aux arrêts accidentels dans le séchoir et ne s'enflamment pas spontanément comme celles imprimées avec les rongeants au chlorate. Les malfaçons provenant du passage au Mather-Platt dans les genres vapeur, sont complètement écartées, ce qui réduit au minimum la proportion de marchandise de second choix.

Le rongeage est des plus simples et peut se faire à loisir tandis que celui des autres procédés doit se faire dans un temps défin au risque de compromettre le résultat final ou provoquer une altération de la fibre.

Les résultats sont parfaits, les blancs absolument purs et peuvent à volonté être modifiés dans le but d'imiter les effets obtenu avec les procédés primitifs, par exemple: les réserves faites dans la cuve champagne.

La plus grande latitude est laissée dans la combinaison de dessins, on peut en effet ronger les soubassements les plus fins sur le gros-bleus les plus mordorés, ou par superposition de différents rouleaux combiner des dessins fins avec des dessins chargés.

Le fond bleu est pur et solide et garde une intensité plus grande que par les autres procédés, ce qui constitue en réalité une économie d'indigo.

Pour enluminage, on peut à volonté colorer le nouveau rongeant au moyen des couleurs à la glace qui reviennent sensiblement meilleur marché que celles actuellement employées, offrent une solidité beaucoup plus grande et donnent, par exemple, avec la Paranitraniline, des rouges vifs et corsés qui ne peuvent être obtenus par aucun autre moyen.

On peut également imprimer simultanément à volonté des rongeants blancs et colorés, ou combiner dans une couleur unique le rongeant pour Indigo avec un rongeant à l'Hydrosulfite, ce qui permet d'obtenir d'une manière très simple de beaux effets de superposition et de conversion. Ainsi on obtiendrait un dessin jaune sur fond bleu et rouge en imprimant sur l'Indigo teint, d'une part un rongeant jaune contenant de l'Hydrosulfite et d'autre part un rongeant coloré au Rouge Para

Mentionnons encore que les pièces rongées s'apprêtent parfaitement et qu'une action quelconque de ce procédé sur des apprêts de toute nature n'a jamais été constatée.

Il serait trop long de citer ici tous les avantages que comporte ce nouveau procédé qui peut également s'appliquer à des colorants autres que l'Indigo, qu'il nous suffise pour terminer de mentionner que le prix de revient est très inférieur à celui de tout autre procédé de rongeage du bleu de cuve. La couleur d'impression du rongeant blanc coûte à peine 40 % de celle au chromate, la meilleur marché de toutes, sans tenir compte que l'économie de main-d'oeuvre réalisée au rongeage et au finissage, qui est d'environ 50 %, est encore augmentée par le surplus de production résultant de la simplicité du procédé.

Pour tous renseignements supplémentaires et licences d'exploitation s'adresser à

WEGELIN, TETAZ & Cº

MULHOUSE (Alsace)

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année — N° 162. — Tome XIV — 1er Juin 1910

RUBAN LAVEUR ET NETTOYEUR POUR ROULEAUX D'IMPRESSION

Par M. Félix BINDER.

On a proposé divers dispositifs pour nettoyer les rouleaux d'impressions pendant la marche; aucun, que je sache, n'a donné satisfaction. Ils sont généralement difficiles à mettre en place et trop encombrants. Le rouleau est masqué par un drap sans fin qui le recouvre en entier, et qui ne marche jamais droit, à cause de son élasticité inégale. Le drap est lavé et exprimé dans un châssis à eau, dont la position même constitue un danger de souillure pour les couleurs voisines, et souvent un danger d'accident pour les mains de l'imprimeur.

Tous ces inconvénients m'ont conduit à appliquer au nettoyage des rouleaux un principe nouveau, qui répond par sa simplicité aux exigences de la pratique.

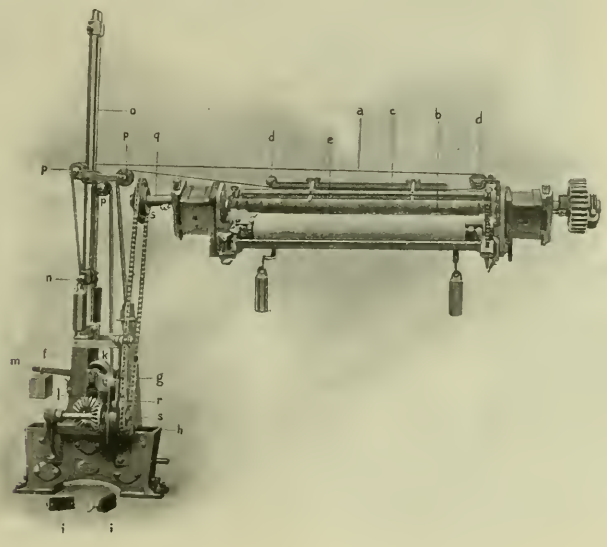


Fig. 1. — Dispositif de ruban laveur et nettoyeur pour rouleaux d'impression, système Binder.

Le présent appareil a pour but d'empêcher le transport, et par conséquent la souillure des couleurs les unes par les autres, pendant le travail de l'impression. Il réalise une économie considérable de couleur qu'il permet de conserver propre, et produit d'une manière automatique et continue le résultat que recherche l'imprimeur par l'un ou l'autre des procédés suivants :

Intercalation des rouleaux d'eau :

Emploi de contre-racles sur les rouleaux salis ;

Brossage à la main des rouleaux salis.

Les défectuosités de ces méthodes sont connues.

Le principe du nouveau système est basé sur

l'emploi d'un ruban sans fin *a*, qui s'applique contre le rouleau d'impression *b*, parallèlement à son axe, au moyen d'une glissière *c*, faisant l'office de contre-racle. La glissière est munie, à chaque extrémité, d'un galet *d*, servant à guider le ruban. Elle est reliée à une barre *e*, dont les bouts se

Fig. 2. — Machine à imprimer munie d'un ruban laveur et nettoyeur, système Binder.

calent dans les supports ordinairement destinés à la contre-racle. Le ruban recouvre une faible portion du rouleau et laisse visible et accessible à la main une majeure partie de sa surface.

La course longitudinale du ruban est commandée par un foulard *f* fonctionnant comme appareil de lavage, placé à côté de la machine à imprimer, *en dehors du bâti*, de manière à ne jamais gêner la manœuvre de l'imprimeur. Le passage du ruban se fait à travers les jours qui existent

dans les bâtis de toutes les machines à imprimer.

Le ruban, souillé de couleur après son passage sur le rouleau, passe dans un canal en tôle *g*, muni d'une tubulure et alimenté d'eau propre, qui s'écoule dans le châssis *h*, et est de là évacuée à l'égout. Les brosses *i*,*i* assurent le nettoyage du ruban, qui est exprimé à la sortie par les rouleaux *k* et *l*, maintenus en contact par le levier à poids *m*. Comme le ruban est susceptible de s'allonger, il passe sur un compensateur à galet *n*, lesté de poids et mobile le long de barres *o*, qui supportent en même temps les galets-guides *p*.

La course du foulard *f* est commandée par le mandrin *q* de l'un des cylindres d'impression, au moyen d'une chaîne et des pignons *r* et *s*, ce dernier transmettant la rotation au rouleau *k* par deux roues d'angle.

Tout le système est donc mis en mouvement dès que la machine à imprimer commence à marcher.

Le ruban laveur est susceptible non seulement d'enlever les couleurs rappliquées sur le rouleau ; il emporte aussi les duvets qui s'y déposent et nettoie la gravure, quand il s'y forme des dépôts de laque ou de matières encrassantes : l'état des eaux de lavage témoigne abondamment des résultats.

Il rend particulièrement de bons services, en assurant la propreté de la gravure, dans l'impression des mille raies ; il fait disparaître les duvets, qui provoquent fréquemment des solutions de continuité, en se déposant dans les filets.

L'eau peut être remplacée à volonté par une solution capable d'exercer une action chimique destructrice sur les matières qui souillent le rouleau. Si l'on imprime, par exemple, en première main une couleur au sel d'étain, qui détruirait rapidement une couleur diazoïque travaillant en deuxième main, il suffit de nettoyer le deuxième rouleau à l'aide d'une solution de bichromate contenue dans le châssis *h*.

Le peu de place qu'occupe l'appareil et la flexibilité du ruban permettent d'appliquer le système à plusieurs rouleaux à la fois de la même machine à imprimer.

Les rubans peuvent être confectionnés par chaque imprimeur, en utilisant des déchets de draps de rouleau, de lappings et de cretonnes caoutchoutées. On coupe deux rubans égaux de drap qu'on juxtapose l'un à l'autre, en ménageant entre les deux un ruban de cretonne ou de lapping; chaque couche doit être enduite préalablement de solution de caoutchouc, pour obtenir une adhérence parfaite. Afin que ce ruban composé forme un tout bien compact, on fait une couture solide à la machine, le long de chaque lisière, et on le passe à la calandre sous légère pression. Pour confectionner le ruban sans fin, on coupe quelques centimètres de l'une des couches à chaque bout et l'on établit le joint par recouvrement et couture au fil de soie. Tous les nœuds et saillies de coutures doivent être aplatis au marteau.

Cet appareil breveté a été étudié pendant plusieurs années ; il est aujourd'hui tout à fait à point, et j'en ai confié la construction à la *Société Alsacienne de constructions mécaniques à Mulhouse*, qui a déjà placé une série d'appareils, qui donnent d'excellents résultats. Les rubans de feutre sont confectionnés d'une manière impeccable par la Maison Dollfus et Nouck, de Mulhouse et Valdoie, près Belfort.

IMPRESSION. CHINAGE EN NOIR D'ANILINE

Le coton destiné au chinage doit être débouilli, blanchi et séché avant d'arriver à l'impression. Un débouillissage à l'eau est, à mon sens, plus recommandable que les débouillissages aux alcalis caustiques, ou aux sulforicinates et savons. Les alcalis caustiques enlèvent une certaine force au coton, chose bien prouvée par essais dynamométriques répétés. Les savons et sulforicinates donnent un fil plus ouvert, plus absorbant, dont on doit se défier si l'on désire un chinage parfait. Le coulage, les bavures, si désagréables surtout dans les chinés fins et serrés, s'observent surtout sur cotons débouillis avec ces produits.

Le blanchiment devra également être suivi très attentivement, et être moins poussé que pour les chinés couleurs; tout blanchiment amène une minime déperdition de force dynamométrique facile à constater, et, pour l'impression noir d'aniline oxydation, il faut tendre à amener à la machine un filé ayant le maximum de force, un filé blanchi de force quasi semblable au fil écru. Le blanchiment peut être moins poussé, parce que le noir par contraste fait paraître le blanc plus éclatant que dans les autres chinés. Je préconise blanchiment au chlorure de chaux, sans rinçages avec acides minéraux, mais plutôt addition d'acide acétique, sans action nuisible sur la fibre, même quand les lavages, rinçages sont insuffisants.

Avant l'impression, et toujours pour éviter le coulage, il est préférable de sécher au séchoir, température modérée mais temps suffisant, plutôt que de sécher à l'air.

Le coulage, pierre d'achoppement des chinés, peut s'éviter sur couleurs ordinaires, en séchant rapidement, je dirai même brutalement, de façon que l'impression soit saisie par la chaleur.

Pour les chinés noir d'oxydation, il ne serait pas prudent d'agir de même et d'entrer le coton imprimé dans un séchoir d'oxydation à haute température, on aurait à craindre une altération de solidité du filé.

J'ai même vu, pour chinés pintades, c'est-à-dire à raies fines très rapprochées, passer le coton après blanchiment en acétate d'alumine à 1° B. Après séchage, l'impression prend tout aussi bien et le coulage est complètement évité.

La préparation du coton étant vue, examinons maintenant la préparation de la couleur.

Dans toute couleur d'impression, il faut un épaississant.

Certaines usines ont des formules d'épaississants complexes au possible.

Quand la simplicité ne nuit nullement au bon résultat, on doit tendre à éviter les mélanges hétérogènes.

La gomme adragante bien préparée n'est guère plus chère que les compositions compliquées et est parfaite dans 9 cas sur 10, et tout particulièrement pour le noir d'aniline oxydation.

La gomme adragante doit être choisie de bonne et belle qualité industrielle. Il n'est pas nécessaire qu'elle soit blanche comme la sorte pharmaceutique, ou bien en astragales comme des échantillons de vente ou de musées; une belle qualité — grabeaux — sans fragments de bois et sans impuretés se trouve au prix moyen (variable suivant les années) de 4 francs le kilogramme. Comme avec 4 kilogrammes on fait un pétrolier de 200 litres d'épaississant parfait en prenant la peine de bien gonfler et cuire sa gomme, je ne trouve pas cet épaississant d'un prix exagéré.

La gomme doit être mise à tremper et gonfler dans l'eau à 30-40° C., par additions successives d'eau. On brasse fréquemment, de façon à éviter les blocs, où l'eau ne peut pénétrer, agir et faire gonfler. En commençant le matin, on a vers midi une gomme déjà bien épaisse, on brasse moins souvent l'après-midi, et il ne faut pas plus de 100 litres d'eau. Le lendemain matin, chauffer avec barboteur de vapeur, ouvert suffisamment pour brasser, malaxer le tout. Par la condensation on doit arriver lentement à presque remplir le pétrolier, c'est-à-dire on doit arriver à augmenter le volume d'eau de 100 à 200 litres. On peut tamiser au bouillon, pour plus de sûreté, mais si la qualité est bonne, la gomme ne laisse guère de résidus sur le tamis.

Il faut employer l'épaississant froid. On augmente la quantité quand le dessin est fin; on diminue la gomme, on en met moins quand le dessin est large.

Les réactions entre les produits se font moins vite quand l'épaississant s'interpose. Un bain de noir d'aniline non épaissi et le même bain de noir d'aniline épaissi se conservent différemment, et c'est ce dernier bain qui se garde le plus longtemps.

Voici la préparation d'un bain de chinage, avec sulfate de cuivre. Pour 1 litre de couleur :

1.	Chlorhydrate d'aniline	100 gr.
	Eau chaude	100 cmc.
	Huile d'aniline	10 gr.
2.	Chlorate de soude	30 gr.
	Eau chaude	150 cmc.
3.	Sel ammoniac	30 gr.
	Eau chaude	100 cmc.
	Épaississant gomme adragante pour arriver à 900 gr.	
4.	Sulfate de cuivre	1 gr.
	Eau chaude	100 cmc.

On fait fondre les produits à part et on ne mélange les produits, tout particulièrement le sulfate de cuivre, qu'après refroidissement. Il faut que l'épaississant à la gomme adragante soit parfaitement, intimement réparti. Il est toujours avantageux de tamiser le mélange surtout avant l'addition du cuivre.

On peut neutraliser le chlorhydrate d'aniline toujours acide par un peu d'ammoniaque. 6 gr. d'ammoniaque par 100 grammes de chlorhydrate est une bonne proportion moyenne. Au lieu de sulfate de cuivre on peut employer une solution de vanadium. Voici comment on la prépare :

Vanadate d'ammoniaque	2 gr.
Acide chlorhydrique à 20°	10 —

Dissoudre le vanadate dans 100 centimètres cubes d'eau, ajouter 2 centimètres cubes de glycérine, puis l'acide chlorhydrique. Chauffer le tout jusqu'à ce que la couleur devienne bleue, puis ajouter eau pour faire 200 centimètres cubes.

Outre le sulfate de cuivre, ou le vanadium, certains utilisent le sulfure de cuivre en pâte, premier produit employé en impression des tissus coton.

Voici la façon de préparer le sulfure :

Soude caustique liquide à 36° B.	900 gr.
Soufre en fleur	164 —

On laisse mijoter en contact dans un séchoir ou une chambre chaude ce mélange dans une terrine en grès.

On active la formation du sulfure en remuant assez fréquemment. On tamise après 36 heures de contact, et on ajoute 630 grammes de sulfate de cuivre dissous dans 18 litres d'eau chaude. Il se précipite du sulfure de cuivre, qu'on décante et qu'on lave pour enlever le sulfure alcalin en excès. On conserve sous l'eau. On égoutte au moment de l'emploi, la pâte contient 25 p. 100 environ de sulfure sec. 50 grammes de pâte suffisent largement pour 1 litre de couleur d'impression.

Ainsi donc dans la formule donnée ci-dessus, on peut remplacer le sulfate de cuivre par 50 grammes de sulfure de cuivre en pâte ou par 1 centimètre cube de solution de vanadium à 2 p. 200.

On fait souvent dans l'atelier le sel d'aniline avec des proportions minima d'acide chlorhydrique.

Dans ce cas on prend :

Huile d'aniline	84 gr.
Eau	100 cmc.
Acide chlorhydrique	80 gr. même 75 gr.

Il n'est pas nécessaire alors d'ajouter ammoniaque ou huile d'aniline en supplément.

Pour faciliter le travail et guider l'ouvrier pendant l'impression, on ajoute bien souvent un peu de violet de Paris, qui colore suffisamment le pain.

Exemple d'une formule plus complexe. Pour 1 litre :

1.	Huile d'aniline	84 gr.
	Eau	100 cmc.
	Acide chlorhydrique	75 gr.
2.	Chlorate de soude	35 gr.
	Eau	100 cmc.
3.	Sulfate d'alumine	20 gr.
	Eau	100 cmc.
	Acétate de soude	20 gr.
	Eau	100 cmc.

4. { Glycérine. . . . . 10 cmc.
Chlorure de magnésium . . . . . 10 —
(solution à 28° B.)

Épaississant de gomme adragante : pour compléter au litre.

Solution vanadique . . . . 1 cmc., solution 2/200

L'acétate d'alumine est préparé ici par double décomposition. On prépare séparément sulfate d'alumine et acétate de soude, et on mélange les solutions tièdes, il se forme de l'acétate d'alumine et du sulfate de soude hygrométrique. La glycérine et le chlorure de magnésium sont aussi des produits hygrométriques, qui diminuent ou tendent à diminuer l'attaque de la fibre par les gaz chlorés ou l'acide chlorhydrique.

Pour que le chineur puisse suivre son travail, au lieu de violet de Paris on met souvent dans le bain :

10 grammes sulfate de cobalt, dissous dans 50 centimètres cubes d'eau tiède, on mélange à l'épaississant, puis on ajoute :

10 grammes naphtine S dissous dans 50 centimètres cubes d'eau tiède.

Le mélange du sel de cobalt et de la naphtine S donne rapidement une couleur orangé rougeâtre. Cette coloration, solide à la lumière, au chlore, aux alcalis, combat le verdissage possible du noir. Il n'y a pas de coloration du blanc, au fixage en bichromate ou au savonnage.

C'est ce caroubier à la naphtine et le violet de Paris que je considère comme les meilleures couleurs pour teinter, nuancer le noir. Primitivement, j'ai été amené à colorer l'épaississant de gomme adragante avec une solution concentrée de cachou naturel, qui se fixait comme le noir par le bichromate. Cette addition de cachou, par l'humidité de la chambre d'oxydation, teinte souvent le blanc, qui n'a plus la netteté obtenue avec la naphtine S.

Après impression qui se fait sur le filé de coton bien étalé formant comme une nappe, on porte le coton, mis sur perches spéciales, dans un séchoir bien ventilé, régulièrement ventilé. La température doit être de 38° maximum, les tuyaux de vapeur, tuyaux à ailettes, doivent être placés en bas et bien éloignés des cotons.

Pour surveiller, régler la température surtout au début, il est bon d'avoir dans l'étuve un thermomètre avertisseur Richard, qui, réglé pour la température maxima à atteindre, sonne, fait marcher une sonnerie électrique dans le bureau du patron et dans l'atelier même, doublant ainsi l'avertissement et permettant de régler immédiatement la chaleur.

Quand le chiné commence à être sec, à verdir, on fait arriver dans le séchoir de la vapeur libre, qui donne l'humidité nécessaire à l'oxydation. Il faut absolument que l'air chaud soit moite, bien saturé d'humidité, afin que le vert foncé se développe. Si par suite du travail, lorsque le chiné est vert foncé, presque vert noir, on ne peut faire le chromatage, on peut arrêter tout à fait la chaleur et laisser les filés jusqu'au lendemain sur les perches. Généralement, les chinés mis à l'étuve à 10 heures ou 11 heures du matin peuvent être enlevés vers 6 heures du soir.

On fixe le noir par un bain oxydant bichromate de soude, à froid, à tiède ou au bouillant, avec addition de soude, ou addition d'acide sulfurique.

L'addition de soude donne plus bleu, noir bleu, mais ménage le blanc du chiné, qui n'est pas sali.

Si on ajoute au bichromate le dixième de son poids d'acide sulfurique, on a un noir plus noir noir. Malheureusement, surtout à haute température, le bain se trouble et le blanc acquiert une petite coloration brunâtre.

A froid, le bichromate agit moins qu'à chaud.

Cinq grammes de bichromate par litre de bain est suffisant. J'ai vu des confrères employer proportions bien plus grandes sans meilleurs résultats, surtout pour le blanc du chiné.

Après de bons lavages, quand l'eau n'est plus teintée en jaune, on peut savonner, adoucir avec 2 à 5 grammes de bon savon sans odeur. On donne le savonnage à chaud; assez souvent on y ajoute du résinate de soude, qui donne un peu plus de force au coton, et on met aussi quelques grammes de bleu direct 6 B ou de bleu direct B dans le bac ayant environ 900 litres de bain savonneux. Ce rien de bleu donne un azurage agréable au blanc.

On peut teindre le blanc en rose, en jaune, en vert dans ce bain savonneux. C'est plus facile que de faire enlevages colorés.

Je ne saurais trop attirer l'attention des contremaîtres sur les soins de propreté, la régularité des détails, l'exactitude rigoureuse des pesées et des mesures, base indispensable pour la réussite des chinés en général et surtout du chiné noir d'aniline en particulier. Même l'ordre d'incorporation des produits doit être absolument observé.

Le noir d'aniline d'oxydation ayant tendance à altérer le filé, il faut aussi examiner chaque série de chinés au dynamomètre.

Les essais dynamométriques peuvent et doivent être faits avant chinage, pendant et après l'oxydation, et une fois finis. Autant que possible, ce doit être toujours le même employé qui fait ces essais, régulièrement consignés sur un registre.

Voici des exemples de résultats dynamométriques sur chinés noir d'aniline :

Chaîne 14 blanchie, avant chinage, moyenne d'essais : 46.

Chaîne 14 blanchie, chinée noir oxydation, moyenne d'essais : 51.

Ce chiné a été fait avec sulfate de cuivre.

Chaîne 26 blanchie, avant chinage, moyenne de 10 essais : 40.

Chaîne 26 blanchie, chinée noir oxydation, moyenne de 10 essais : 38.

Ce chiné a été fait avec vanadate.

Bien entendu, les essais comparatifs ont été faits sur chaîne de même filature, de même arrivage.

On peut considérer l'altération comme insignifiante, et je désirerais ardemment voir ce genre de chiné, résistant à tous les traitements, prendre meilleure place dans la fabrication des tissus.

Chiné noir d'aniline vapeur au prussiate. — On

peut prendre le même épaississant à la gomme adragante et suivre les mêmes proportions d'épaississant suivant le dessin. On prend :

Chlorhydrate d'aniline (sel aniline)	75 gr.
Eau bouillante	100 cmc.
Huile d'aniline	7 gr.
Chlorate de soude	30 —
Eau bouillante	100 cmc.
Prussiate jaune de potasse (ferrocyanure)	45 gr.
Eau bouillante	100 cmc.

et l'épaississant voulu et choisi, quantité suffisante pour un litre. S'il n'y a pas de rongeage à faire, on peut teinter avec naphtine S et sulfate de cobalt ou avec violet de Paris.

On imprime. On sèche à 30-40° et on vaporise 2 à 3 minutes dans une chambre à vaporiser avec de la vapeur sans pression c'est-à-dire qu'au lieu d'obturer, de fermer toutes les ouvertures, on s'arrange pour que la vapeur puisse s'échapper. La température est ainsi voisine de 96°-98°. Un thermomètre spécial à index maxima donnera la température du vaporisage. Le coton est vert foncé à la sortie du vaporisage. Ce qu'il faut éviter, c'est la condensation d'eau, qui donne des taches. On chrome de même façon que pour le noir d'oxydation. Assez souvent on fait sur le noir au prussiate des rongés, rongeages blancs et rongeages colorés.

Sur le coton imprimé et séché à basse température, coton qui a alors une teinte vert pâle à peine marquée, on imprime le rongeant blanc suivant :

Acétate de soude	150 gr.
Colle chimique	150 —
Eau bouillante	300 cmc.

Épaississant à la gomme adragante, quantité suffisante pour 1 litre.

La colle chimique se prépare avec :

Eau, 10 litres; fécule de pommes de terre, 0 kgr. 500; soude caustique à 36° B., 20 centimètres cubes. La fécule gonfle par la soude caustique et devient soluble.

2e exemple de rongeant blanc :

150 acétate de soude
100 bisulfite de soude 36° B.
350 eau

et gomme adragante, quantité suffisante pour 1 litre.

Les rongeants colorés se font peu sur chiné noir d'aniline, ou alors on ajoute simplement couleurs benzidines ou directes aux rongeants blancs.

C'est plutôt sur tissus que sur écheveaux que les réserves rongeants en couleurs basiques sont appliquées.

M. UDE.

ÉTUDES SUR LE BLANCHIMENT DES PAILLES

Par M. FRANCIS-J.-G. BELTZER.

(3e ET DERNIER ARTICLE)

APPENDICE

1° Blanchiment des bois, tresses de bois, copeaux, fibres de bois.

Nous n'entreprendrons pas ici l'étude de la préparation de la pâte de bois chimique, que nous avons déjà décrite (1); nous étudierons surtout le blanchiment des tresses de bois employées dans la confection des chapeaux ou dans la mode.

Les tresses employées sont généralement d'une couleur jaune pâle, analogue à celle des fibres de bois; on doit, par des traitements modérés, les amener au blanc pur, semblable à celui obtenu avec les tissus de coton ou de lin. Pour obtenir un *blanc ordinaire*, il suffit d'opérer exactement d'après le procédé employé pour les pailles du Japon :

1° *Passage en bisulfite de soude* à 30° C. Lavage.

2° *Passage en eau oxygénée à 4 volumes d'oxygène*, à 40° C. deux jours (avec ou sans azurage).

3° *Passage en acide oxalique à 5 grammes par litre*, à 60° C. Lavage et séchage.

Pour *le grand blanc*, on fait suivre ces opérations d'un passage en bain de *blankit* à 10 grammes par litre et 25° C. pendant deux jours. On lave à fond et on termine par un bain d'acide oxalique. On lave et sèche. Les copeaux, fibres de bois et autres ligneux analogues, se traitent de façon semblable. On conserve ainsi leur résistance, leur souplesse et leur aspect primitif. Lorsqu'on fait agir le chlore, on sait qu'on obtient une chloruration des lignines, qui, par l'action ultérieure du bisulfite de soude, donne une coloration rose rouge persistante, qu'il est impossible de faire disparaître dans la suite.

On doit bien se garder, dans le blanchiment des pailles ou du bois, d'employer le chlore comme agent de décoloration. En dehors de la coloration qui prend naissance, il se produit une désagrégation des ligno-celluloses, qui détruit complètement la cohésion de la matière (1).

On peut employer seulement l'eau oxygénée et les composés pouvant l'engendrer : *les persulfates, les percarbonates et les perborates.*

Le persulfate d'ammoniaque agissant sur la cellulose, en milieu neutre ou acide, donnerait naissance à du peroxyde de cellulose et à de l'oxygène actif décolorant (1).

(1) Voir *la Technique moderne*, avril, mai, juin e août 1909. *Les Industries cellulosiques et les Soies artificielles.*

(1) Voir *Bull. chim.* — F. Beltzer, Blanchiment du jute, 1910.

(2) H. Ditz, dans *J. pr.* (2) 78, 343-364, 1908, et *Z. angew. Chem.*, p. 213, 1909, a étudié l'action des solutions de persulfate d'ammoniaque sur la cellulose ; les rapports

2° BLANCHIMENT DES PLANTES VERTES A STÉRILISER ET DES AMANDES COMESTIBLES.

Les plantes vertes sont traitées généralement pour permettre de les teindre ensuite et en faire des ornements d'apparence naturelle et de longue durée.

On les décolore, le plus souvent, avec l'hypochlorite de soude neutre (le chlorozone ou le chlore électrolytique). Lorsque les plantes sont fragiles, on les soumet à l'action du *chlore gazeux;* les plantes moins fragiles, comme les fougères, sont immergées dans un bain de chlorure de soude électrolytique ou de chlorozone à 1° chlorométrique. La décoloration et la stérilisation s'effectuent. On peut les soumettre ensuite à l'action de l'eau oxygénée, pour pousser plus loin la décoloration.

Le procédé électrolytique de M. A. Pouzenc s'applique parfaitement dans ce cas; il n'est pas énergique et ne détériore pas les plantes fragiles soumises à ce traitement.

On électrolyse une solution d'orthoborate de soude pour former le *perborate.* Ce sel, peu soluble, se dépose en poudre fine sur les tiges et les feuilles des plantes immergées, qu'on passe ensuite en eau acidulée d'acide sulfurique pour dégager l'eau oxygénée et l'oxygène. La décoloration a lieu sous l'influence de l'oxygène naissant, et la stérilisation s'effectue en même temps.

Blanchiment des textiles et des plantes vertes à l'aide des gaz (*gaz chlore, gaz chlorhydrique, gaz sulfureux, gaz nitreux, air ozonisé*, etc.). — Les méthodes de chlorage, de *soufrage* ou d'ozonisation des plantes vertes, en vue de leur décoloration, doivent être employées chaque fois qu'on aura affaire à des matières délicates à traiter. Les gaz décolorants pénètrent les parties les plus intimes et ont une action immédiate.

F. Erban (dans *Chem. Zeit.*, p. 170, 1909) a étudié spécialement les applications des réactions, entre les fibres textiles ou les matières solides à traiter, et les gaz. Nous résumerons cette étude, en ce qui concerne le blanchiment.

Plusieurs méthodes générales ont été brevetées : on imprègne les matières ou textiles à traiter avec des lessives de potasse ou de soude caustique et on les soumet ensuite à l'action du chlore gazeux. Le coton, le lin ou la ramie, par exemple, sont traités alternativement par des lessives de potasse ou de soude caustiques et exposés ensuite à l'action du chlore gazeux. Il faut employer environ 1 à 2 kilogrammes de chlore gazeux pour blanchir 75 kilogrammes de tissus de lin ou de ramie. Cette méthode est applicable aux plantes vertes. En imprégnant les fibres végétales avec des solutions de sucre, et les exposant ensuite aux vapeurs d'acide chlorhydrique, Bonneville a obtenu également une décoloration assez intense.

Artus et Engelor ont, d'autre part, proposé de blanchir dans des chambres de plomb, en exposant les matières aux vapeurs produites par un mélange de chlorure de chaux, de potasse caustique et d'alcool ou d'acide acétique.

La *Brins Oxygen C°* emploie un mélange de chlore et d'oxygène comme gaz décolorant. L'action blanchissante du chlore peut être encore augmentée par son passage dans un ozoniseur, ou par l'action ultérieure de l'air ozonisé (1). On peut encore imprégner les matières à blanchir avec une émulsion de térébenthine et d'ammoniaque, puis les exposer ensuite à l'air ozonisé.

Des traitements alternatifs par la vapeur d'eau et l'ozone, suivis de vaporisages, ou des traitements au gaz chlore, suivis d'ozonisages, donnent une bonne décoloration.

On a employé également les vapeurs nitreuses à la décoloration des matières diverses, mais leur action est trop énergique, et celles-ci se désagrègent trop rapidement sous leur influence.

Comme on le voit par cet exposé rapide, on peut combiner avantageusement l'action des gaz décolorants et de certains liquides n'ayant pas une action trop vive, de façon à obtenir une bonne décoloration pratique des plantes vertes, sans provoquer leur détérioration. Les procédés cités ci-dessus, au gaz chlore, au gaz sulfureux, à l'ozone, etc., sont applicables dans ce cas. On évite ainsi une trop grande imprégnation par les liquides, ce qui généralement fatigue la plante et surtout le feuillage, et le traitement est d'autant meilleur. Le procédé au perborate solide électrolytique s'applique aussi bien dans ce cas.

Les plantes décolorées sont teintes ensuite en vert naturel, à l'aide des colorants basiques.

Les amandes comestibles, débarrassées de leur écorce verte, sont de diverses qualités; les négociants d'Aix-en-Provence, où le commerce des amandes est très important, se contentent souvent, avant de les livrer à la consommation, de leur faire subir une légère décoloration (*de les dorer*), en les passant au *soufroir*.

On *soufre* les amandes, c'est-à-dire qu'on leur donne un léger blanchiment à l'acide sulfureux gazeux, comme pour la laine (2). Certaines amandes dont l'écorce est dure et chargée de tannin, se décolorent difficilement; d'autres dont l'écorce est assez spongieuse et tendre (amandes dites *princesses*), se *dorent* facilement. On a cherché, dans ces derniers temps, à décolorer plus profondément l'écorce des amandes; on a essayé de *les blanchir à fond*, par les procédés en usage pour les pailles; malheureusement, la difficulté se complique d'un point très important :

du peroxyde de cellulose formé avec les autres produits de la réaction; le chimisme du processus d'oxydation et la réaction de l'oxycellulose avec le réactif de Nessler.

L'auteur montre qu'en présence de cellulose il se produit un dégagement plus actif de l'oxygène, par le chauffage de la solution de persulfate d'ammoniaque. C'est cet oxygène actif qui se porte sur la cellulose et opère la décoloration.

(1) Voir *la Chimie industrielle moderne*, pp. 80-89. *Ozone. Ozoneurs et industriels.*

(2) Voir *la Grande Industrie tinctoriale*, pp. 863-865.

« Il ne faut pas que la méthode employée soit susceptible d'attaquer l'amande à l'intérieur de son écorce ; il faut, en un mot, blanchir à fond l'écorce de l'amande, sans attaquer celle-ci. »

Dans ces conditions, si on emploie des bains décolorants, il faut les faire agir avec ménagement, de façon qu'ils ne traversent pas l'écorce ; qu'ils pénétrent seulement son épiderme et le blanchissent. La couche intérieure de l'écorce ne doit pas être pénétrée, car on risquerait, en ce cas, d'introduire le liquide blanchissant à l'intérieur de l'amande. Comme la plupart de ces liquides ne sont pas toujours inoffensifs, on risquerait, outre d'altérer l'amande, d'intoxiquer les consommateurs. Devant ces difficultés, on doit agir avec précaution.

Les amandes sont d'abord triées et classées, de façon à écarter celles dont l'écorce est percée.

En les immergeant dans un bac rempli d'eau, les amandes qui surnagent sont recueillies et peuvent subir sans inconvénient les opérations du blanchiment. Celles qui tombent au fond de la cuve sont généralement celles dont l'écorce est percée ou cassée, qui laissent pénétrer l'eau à l'intérieur ; on doit les rejeter ou les écarter pour d'autres usages.

Les méthodes de blanchiment des amandes peuvent se diviser aussi en trois classes, comme nous l'avons vu ci-dessus pour les plantes vertes :

1° *Action des gaz décolorants ;*
2° *Action des liquides décolorants ;*
3° *Action des solides décolorants.*

Dans le premier cas, on utilise surtout l'action du gaz sulfureux : on imprègne les amandes très légèrement d'une solution de carbonate de soude et on les range sur des claies dans des *soufroirs* aménagés en conséquence. L'acide sulfureux est produit (toujours de la même façon), en brûlant du soufre dans des marmites en fonte.

Il se forme, à la surface des amandes ainsi traitées, des sulfites et des bisulfites de soude concentrés, qui décolorent les matières ligneuses et les tannates contenus dans l'écorce.

Le gaz chlore et les gaz oxydants, en général, ont une action plus délicate à étudier. Suivant la richesse des écorces en tannin, et suivant la nature de ce tannin, la décoloration s'opère bien, ou elle est impossible. Dans ce dernier cas (pour des écorces très chargées en tannin), l'oxydation en liqueurs alcalines ou acides provoque le noircissement. Les réducteurs, comme le gaz sulfureux ou les hydrosulfites, sont ensuite incapables de ramener la décoloration.

D'une façon générale, il sera préférable, dans ce cas, d'employer uniquement des réducteurs comme agents de blanchiment.

Les oxydants alcalins jaunissent les écorces, et une immersion trop prolongée les désagrège. Les oxydants neutres ou acides conviennent mieux ; *le perborate de soude, les persulfates, les percarbonates, l'eau oxygénée,* etc., sont les composés les meilleurs à employer.

Au point de vue économique, le procédé de blanchiment électrolytique de Pouzenc par le perborate de soude est le meilleur.

Les amandes sont introduites dans *le compartiment* anodique du bain électrolyte de borax ; on envoie le courant, et le perborate formé se dépose à l'état insoluble sur les écorces ; il suffit de les passer ensuite en bain d'acide sulfurique dilué, pour dégager l'oxygène, laver et faire sécher doucement à l'air.

D'autres fois, si on emploie directement le perborate commercial, il suffit de mélanger les amandes avec une émulsion laiteuse de perborate dans l'eau, de façon à imprégner seulement les écorces de ce sel à l'état solide. Les amandes sont alors retirées et mises à sécher. Le perborate se dépose en poudre blanche à la surface des écorces ; on les immerge dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, on lave et sèche finalement, comme dans la méthode ci-dessus.

Cette oxydation en bain neutre, ou légèrement acide, est suivie généralement d'un passage au *soufroir*, comme dans la méthode habituelle ; on obtient alors un blanc très poussé.

L'emploi du *blankit*, comme nous l'avons signalé déjà pour la décoloration des pailles, donne un blanc supérieur, mais le prix de revient est plus élevé. La marche suivante peut être adoptée d'une façon générale :

1° *Passage dans un bain neutre de perborate de soude ou dans un bain de borax soumis à l'électrolyse.*

Il se dépose, sur les amandes, un sel en farine ; on fait sécher et on passe en eau acidulée d'acide sulfurique, on rince et sèche fortement.

2° *Passage dans un bain de blankit* à 10 grammes par litre et séchage.

3° *Passage final en bain de carbonate de soude*, et *soufrage*.

On expose à l'air et on sèche.

Les amandes ainsi traitées sont d'un blanc pur.

On peut alors, à l'aide de *peroxyde de sodium*, traiter les amandes en vue d'un blanchiment poussé.

On les immerge ou les imprègne dans une solution de peroxyde de sodium à 20 grammes Na^2O^2 par litre d'eau neutralisée par l'acide oxalique (30 grammes environ de $C^2O^4H^2$ par litre).

La solution doit être légèrement acide ; dans le cas contraire, il faudrait ajouter un peu d'acide oxalique, pour la neutraliser complètement.

Les amandes bien imprégnées sont retirées et mises à sécher.

La décoloration s'opère ; on lave à fond, passe en bisulfite et en *blankite* à 10 grammes par litre. On sèche et on passe en léger bain de carbonate de soude. On *soufre* finalement à l'acide sulfureux et on sèche à l'air.

Ces divers procédés peuvent être modifiés dans certaines limites ; nous ne donnons ci-dessus qu'un court résumé des méthodes à employer. Suivant les prix de revient à obtenir, le degré de blanc et la sécurité dans la marche, on pourra modifier les méthodes précédentes en conséquence. F. BELTZER.

SUR LE RONGEAGE DE L'INDIGO PAR LES PRODUITS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

Procédé Freiberger.

L'action décolorante qu'exerce l'acide nitrique, par oxydation sur l'indigo, n'a été employée jusqu'à présent que comme essai de laboratoire.

Il est vrai que l'effet énergiquement corrosif de cet acide devait exclure à priori son emploi comme rongeant sur tissu teint en bleu de cuve.

C'est à M. Freiberger que revient le mérite d'avoir démontré que, dans des conditions déterminées, les acides nitrique et nitreux peuvent parfaitement être utilisés, avec des avantages considérables, dans la fabrication d'un des articles les plus répandus de l'industrie de l'indienne; l'auteur est parvenu par de patientes études à établir un procédé qui marche aujourd'hui en grand, avec un succès complet; il est breveté ou en instance de brevet dans tous les pays (B. F. n° 391829, du 8 septembre 1908) et constitue une nouveauté dont il n'a été fait mention jusqu'à présent dans aucune publication.

Dans ses grandes lignes, le procédé est basé sur l'action des acides nitrique et nitreux à l'état naissant, qui sont sous cette forme des oxydants aussi énergiques que rapides. L'exécution consiste à imprimer sur bleu cuvé des nitrates et des nitrites et à passer le tissu dans un acide fort susceptible de décomposer les sels.

Cela paraît simple à première vue, mais la mise au point dans la pratique a nécessité de laborieuses recherches et des essais de longue haleine; car il a fallu tourner toutes les difficultés inhérentes aux propriétés destructrices des produits mis en action, tant sur les parties non imprimées que sur le tissu lui-même.

Nous avons eu l'occasion de voir de grandes quantités de marchandises fabriquées d'après le procédé de M. Freiberger. Elles ne laissent rien à désirer, ni comme aspect, ni comme qualité, la nuance des fonds indigo est irréprochable, les blancs sont purs, même sur les teintures les plus foncées et ils possèdent toute la solidité désirable, ne présentant *aucune formation d'oxycellulose*. Cette dernière qualité est la plus inattendue, mais aussi la plus remarquable du procédé.

Les couleurs aux nitrates et nitrites sont complètement neutres, par conséquent d'une application on ne peut plus facile à l'impression, le prix de revient de la fabrication est plus bas que celui de tous les rongeants connus, par oxydation ou par réduction.

Outre l'enlevage en blanc, la méthode de M. Freiberger se prête à tous les enluminages et elle est susceptible d'applications variées, même sur des colorants autres que l'indigo. Le mode opératoire ressemble à celui du chromate et emploie un dispositif analogue.

La fixation de laques ou de pigments s'obtient, comme pour l'ancien procédé au chromate, par addition d'albumine. L'application des rouges azoïques, engendrés sur la fibre, ne présente aucune difficulté. On peut réaliser, sur une teinture composée de colorants réductibles et oxydables, une réaction combinée, en ajoutant de l'hydrosulfite au nitrate; on fait agir alors successivement le premier comme réducteur au vaporisage, et le second comme oxydant par passage en acide. Ceci permet de réaliser une série de combinaisons intéressantes.

En considérant tous ces avantages réunis, il ne nous paraît pas téméraire d'attribuer au procédé de M. Freiberger un avenir des plus sérieux.

Mulhouse, 30 avril 1910.

FÉLIX BINDER.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE LA TEINTURE

Par M. LÉON VIGNON.

I. — Textiles et matières colorantes insolubles.

J'ai montré (voir *R. G. M. C.*, 1909, p. 316) que le chromate de plomb, précipité insoluble, teignait également bien la soie, la laine et le coton.

Cette propriété n'est pas particulière au chromate de plomb, elle se retrouve dans toutes les substances, colorées ou non, insolubles dans le liquide constituant le bain de teinture, à la condition qu'elles soient à un grand état de division.

J'ai l'honneur de présenter aujourd'hui les expériences qui justifient cette proposition.

Le *bleu de Prusse*, sur lequel j'ai opéré d'abord, a été préparé par la précipitation, à froid, d'une solution de chlorure ferrique (53 gr. 1 dans 500 centimètres cubes d'eau) et d'une solution de ferrocyanure de potassium (100 grammes dans 500 centimètres cubes d'eau); le chlorure ferrique doit être en léger excès; on obtient un précipité bleu foncé très volumineux, qui a été complètement lavé, sous pression, à l'eau distillée froide.

Des essais de teinture ont été faits, avec ce bleu de Prusse humide, sur des flottes de soie, de laine et de coton, en employant des proportions de bleu calculé sec, par rapport aux textiles, de 1 p 1.000, 2 p. 100, 5 p. 100, ou 0,25 p. 100, à la température ordinaire et à 90° C.; après 30 minutes, les flottes ont été complètement lavées à l'eau froide, pour entraîner le bleu non fixé. Il n'a pas fallu moins de 12 lavages successifs pour les essais à 2 et à 5 p. 100.

Les trois textiles se teignent à peu près également, sans que leur nature chimique révèle une différence : la proportion 1 p. 1.000 donne des teintes

bleues claires, les proportions 2 et 5 p. 100 des teintes plus foncées, sensiblement égales.

Le *sulfure de cuivre précipité*, obtenu par mélange de solutions aqueuses de sulfure d'ammonium et de sulfate de cuivre, teint la soie, la laine et le coton en gris foncé verdâtre ; l'intensité des nuances varie avec les proportions de sulfure employé ; les teintes sont sensiblement égales pour les trois textiles, à 18 et à 90°.

L'*arsénite de cuivre* précipité fournit des résultats analogues : il en est de même du *vermillon d'antimoine*, préparé par l'action d'une solution d'hyposulfite de sodium en excès sur le chlorure d'antimoine dissous.

Les propriétés colorantes de ces substances fraîchement préparées diminuent avec le temps : une élévation de température accélère cette diminution.

Le *noir de fumée léger* (10 grammes ont un volume de 114 centimètres cubes) possède des propriétés tinctoriales très nettes : 2 gr.5 de noir ont été ajoutés à 500 centimètres cubes d'eau distillée, le mélange secoué mécaniquement pendant 30 minutes donne un liquide noir homogène, qui teint facilement la soie, la laine et le coton ; on obtient, après lavage complet des écheveaux, des gris assez foncés.

Les *matières colorantes artificielles, solubles dans l'alcool* et insolubles dans l'eau, permettent de préparer des précipités colorés à un très grand état de division : il suffit de verser la solution alcoolique de la matière colorante (0,05 couleur, 20 centimètres cubes alcool dans 500 centimètres cubes d'eau) pour obtenir la matière colorante en suspension, à l'état insoluble dans le liquide, en granules très petits ; sous cette forme, étant fraîchement précipitées, les matières colorantes se prêtent très bien à la teinture; il faut noter que le temps et la chaleur amènent une sorte de coagulation de la matière colorante, qui se sépare de l'eau, se dépose et devient moins tinctoriale.

La soie, la laine et le coton se teignent à peu près également avec ces substances ; lavées à l'eau jusqu'à ce qu'elles ne dégorgent plus, les flottes teintes, une fois sèches, conservent des nuances foncées ; les teintes obtenues sont beaucoup plus intenses que celles qu'on peut obtenir avec les précipités minéraux ; la division plus grande des matières colorantes explique ces différences.

Pour étudier l'influence de l'*état de division* des matières colorantes insolubles employées, sur l'intensité des nuances obtenues, j'ai fait intervenir sur les textiles des matières colorantes, au moment même de leur formation ; le chlorure de diazobengène (1 mol.) réagissant, dans les conditions convenables, sur le β-naphtolate de sodium (4 mol. pour éviter la formation de goudrons), donne par copulation une matière colorante rouge orangé, insoluble dans l'eau : l'oxynaphtolazobenzène, $C^6H^5N^2C^{10}H^6OH$ (β).

Si l'on teint de la laine, de la soie ou du coton, avec cette matière colorante, — au moment même de sa formation (temp. 0 à 2), 30 minutes (A), — ou, toutes choses égales, 4 jours après (B), — après lavage à l'eau, les échantillons (A) sont beaucoup plus foncés que les échantillons (B).

Les couleurs insolubles teignent donc les textiles d'autant mieux qu'ils sont plus près du moment de leur formation, c'est-à-dire qu'ils sont plus divisés, et qu'ils existent dans le liquide formant le bain en granules plus petits.

L'*examen microscopique* des échantillons teints, obtenus avec ces matières colorantes insolubles, révèle des particularités intéressantes : les matières minérales préparées au préalable, par précipitation le noir de fumée, sont visibles sur les textiles teints en granules superficiels, très distincts et adhérents ; par contre, les matières colorantes organiques solubles dans l'alcool, obtenues par précipitation dans l'eau, et utilisées immédiatement pour la teinture, ne montrent pas, avec les plus forts grossissements, des granules isolés, le textile semble uniformément teint. Les couleurs organiques employées étaient : bleus (bleu de Lyon, induline, bleu gras) ; rouges (écarlates, rhodamine, autols, soudan, cérès).

Si l'on compare deux textiles teints avec la même matière colorante, au moment de sa formation (A), ou quelques jours après (B), le textile A est plus foncé que B et ne laisse pas voir au microscope, comme B, de granules visibles.

En *résumé*, les couleurs insolubles, très divisées, se fixent indifféremment sur tous les textiles, quelle que soit la nature chimique de ces textiles ; deux circonstances influent : la division des couleurs insolubles et l'état de la surface du textile.

Cette fixation des couleurs insolubles n'est du reste qu'un cas particulier de la fixation de toutes les matières solides, très divisées, insolubles dans le liquide servant de bain.

Elle doit être attribuée, évidemment, à l'attraction moléculaire (au sens physique). Par suite de l'état de division des textiles, les granules de matières colorantes, insolubles, quand ils sont suffisamment petits, peuvent, au sein du liquide formant le bain, présenter au textile des surfaces de contact suffisantes, à des distances comprises dans le champ de l'attraction moléculaire.

II. — Pouvoir de diffusion de certaines matières colorantes artificielles.

Parmi les matières colorantes artificielles employées comme étant solubles à l'eau, on peut supposer que les unes forment des solutions véritables, et d'autres de fausses solutions ou solutions colloïdales.

Les dissolutions aqueuses de ces matières paraissent, du reste, également limpides et se filtrent à peu près de même, sur les papiers à filtrer usuels.

L'étude de la diffusion des matières colorantes m'ayant révélé de très grandes différences dans l'état de leurs solutions, j'ai l'honneur de présenter ici les résultats que j'ai obtenus dans cette voie.

Dispositif employé. — 1 gramme de chaque

matière colorante a été dissous dans un litre environ d'eau distillée chaude; la solution, après avoir été abandonnée au refroidissement, a été complétée à 1 litre avec de l'eau distillée, et filtrée sur un filtre en papier. Les solutions limpides ainsi obtenues ont été soumises à la diffusion ; dans certains cas, la proportion de 1 p. 1.000 a dû être diminuée, par suite de la solubilité insuffisante, à froid, de la matière colorante.

10 centimètres cubes de chacune de ces solutions colorées ont été placés dans un tube de diffusion cylindrique, n° 579, de Schleider et Schüll, mesurant 100 millimètres de hauteur par 16 millimètres de diamètre. Ce tube de diffusion a été fixé par du collodion sur un tube en verre de même diamètre. L'appareil diffuseur a été plongé dans un poudrier de verre, formé par un bouchon donnant passage à l'appareil diffuseur, et contenant 250 centimètres cubes d'eau distillée, de manière que l'eau du tube de diffusion et celle du vase extérieur se trouvent au même niveau.

Le diffuseur et l'eau extérieure ont été laissés en contact pendant 24 heures à la température ordinaire pour toutes les déterminations ; dans certains cas, la durée et la température ont été élevées beaucoup.

J'ai observé, tout d'abord, que certaines matières colorantes passaient très rapidement dans l'eau distillée, d'autres passaient plus lentement avec des vitesses variables, d'autres, enfin, ne sortaient pas du diffuseur, même au bout d'un temps très long, et à une température voisine de la température d'ébullition de l'eau.

La coloration de l'eau extérieure a permis de mesurer les quantités de matières colorantes passées, dans chaque cas, dans l'eau extérieure, de manière à les comparer à la quantité initiale placée dans le diffuseur.

Matières colorantes expérimentées. — J'ai choisi des matières colorantes appartenant à divers groupes chimiques, en me guidant sur les formules moléculaires. Voici celles qui ont été étudiées :

Matières colorantes nitrées : acide picrique, dinitro-α-naphtol, jaune naphtol S ;

Matières colorantes mono-azoïques : orangé II ;

Matières colorantes disazoïques : rouge congo, noir diamine BH, bleu diamine 3R ;

Matières colorantes trisazoïques : rouge de Saint-Denis, vert diamine ;

Matières colorantes dérivées du triphénylméthane : vert malachite, fuchsine, violet cristallisé, fuchsine S, bleu de diphénylamine, vert au méthyle ;

Matières colorantes pyroniques : rhodamine, éosine ;

Matières colorantes thiaziniques : bleu méthylène ;

Matières colorantes safraniques : safranine G.

Voici les résultats obtenus : A, tube de diffusion contenant 10 centimètres cubes de dissolution aqueuse de matière colorante à 1 p. 1.000 ; B, eau du vase extérieur, 250 centimètres cubes d'eau distillée.

Diffusion des matières colorantes.

Matières colorantes.	Quantité initiale en (A).	Fraction diffusée en (B) après 24 heures température ordinaire.
Acide picrique	0gr01	59,50 %
Dinitro-α-naphtol	0,0015	29,64
Jaune naphtol S	0,01	30,62
Orangé II	0,01	24,75
Rouge congo	0,01	»
Noir diamine BH	0,01	»
Bleu diamine 3R	0,01	»
Rouge de Saint-Denis	0,01	»
Vert diamine	0,01	»
Vert malachite	0,01	3,12
Fuchsine	0,01	27,35
Bleu de diphénylamine	0,01	»
Vert au méthyle	0,01	6,65
Rhodamine	0,01	18,86
Eosine	0,01	2,00
Bleu méthylène	0,01	0,99
Safranine G	0,01	0,50

L'expérience a été prolongée pour les matières colorantes n'ayant pas diffusé au bout de 24 heures à la température ordinaire. Aucune diffusion ne s'est produite jusqu'ici pour le congo (50 jours), le noir diamine (20 jours), le bleu diamine, le rouge de Saint-Denis, le vert diamine (tous les trois, 30 jours).

A la température de 90°, maintenue à l'étuve, pour le tube de diffusion et l'eau extérieure, le rouge congo n'a laissé diffuser aucune trace de matière colorante au bout de 48 heures.

Si l'on classe les matières colorantes d'après l'ordre décroissant de leur pouvoir diffusif, en inscrivant à côté de la fraction diffusée :

1° Le nombre d'atomes de carbone ;

2° Le nombre de noyaux benzéniques contenus dans leur molécule ;

on obtient le tableau qui suit.

Matières colorantes.	Fractions diffusées.	Nombre d'atomes de carbone.	Nombre de noyaux benzéniques.
Acide picrique	59,50 %	6	1
Jaune naphtol S	30,62	10	2
Dinitro-α-naphtol	29,64	10	2
Fuschine	27,35	20	3
Orangé II	24,75	16	3
Rhodamine	18,86	28	3
Vert méthyle	6,65	24	3
Vert malachite	3,12	23	3
Fuchsine S	2,49	20	3
Eosine	2,00	20	3
Bleu méthylène	0,99	18	2
Safranine G	0,50	20	3
Violet cristallisé	0,47	25	3
Rouge congo	»	32	6
Bleu diamine 3 R	»	34	6
Vert diamine	»	35	6
Rouge de Saint-Denis	»	36	6
Bleu de diphénylamine	»	37	6
Noir diamine BH	»	32	6

Le type chimique ne paraît pas avoir d'influence sur la diffusion. Les matières colorantes dont le pouvoir diffusif est nul, se font remarquer par une

forte condensation moléculaire ; elles existent dans l'eau à l'état de fausse dissolution, sous forme de granules solides, extrêmement divisés, n'altérant pas la limpidité apparente à l'œil nu de la solution.

Les matières colorantes de ce groupe sont celles qui forment la catégorie des couleurs dites « substantives » : elles se fixent indifféremment sur tous les textiles, en vertu de l'attraction moléculaire, suivant le mécanisme que j'ai indiqué, à propos de la fixation des matières colorantes insolubles (*Bull. Soc. chim.* [4], t. 7, p. 236 ; 1910) ; leur fixation est facilitée par la très grande division des granules qui les constituent.

En résumé, l'étude de la diffusion montre que les matières colorantes, considérées comme étant solubles dans l'eau, forment deux groupes très nets : les matières du 1er groupe donnent de véritables solutions (l'acide picrique en est le type) ; celles du 2e sont, à proprement parler, insolubles et forment de fausses solutions (type rouge congo).

III. — Phénomène de transport électrique dans les solutions de certaines matières colorantes.

On sait que le transport électrique est le déplacement de certains colloïdes en fausses solutions dans un liquide, sous l'influence d'un champ créé par deux électrodes plongeant dans ce liquide.

J'ai constaté les faits suivants, en étudiant ce phénomène dans des solutions aqueuses de matières colorantes artificielles de constitution chimique connue.

Appareil. — J'ai employé des tubes de verre, en U, de hauteurs variables, mesurant 15 millimètres de diamètre intérieur, contenant les solutions colorées. Dans la solution plongeait, dans chaque branche du tube, une électrode constituée par un fil de platine de 3 millimètres de diamètre, immergée de 1 centimètre dans la solution colorée ; un petit index de benzine, de 1 centimètre de hauteur, recouvrant le liquide coloré, permettait de suivre, dans chaque branche, les dégagements gazeux provenant de la surface de la solution.

Un courant continu, de ville, était relié aux deux électrodes ; des résistances permettaient de faire varier le voltage. Le dissolvant étant de l'eau distillée, et les solutions très étendues, le courant passant dans le liquide était extrêmement faible ; son intensité, mesurée par l'ampère, a toujours été maintenue inférieure à 1 milli-ampère, en réglant la distance des électrodes par la longueur de la colonne liquide interposée.

Dans ces conditions, l'électrolyse a été réduite à une très faible valeur.

Un appareil semblable permet, après une heure d'action, d'obtenir des phénomènes de transport avec le noir de fumée, l'alumine et la silice gélatineuses en suspension dans l'eau distillée.

Matières colorantes expérimentées

Nitrés. — Acide picrique, jaune naphtol, jaune naphtol S.

Mono-azoïques. — Orangé II.

Disazoïques. — Rouge congo, noir diamine BH, bleu diamine 3R.

Trisazoïques. — Rouge de Saint-Denis, vert diamine.

Dérivés du triphénylméthane. — Vert malachite, fuchsine, violet cristallisé, fuchsine S, bleu de diphénylamine, vert au méthyle, bleus alcalins 6 et 3 B.

Pyroniques. — Rhodamine, éosine.

Thiaziniques. — Bleu méthylène.

Safraniques. — Safranine G.

Expériences. — Les expériences de transport ont été faites sur des solutions contenant :

1 gramme, 0 gr. 1, 0 gr. 01 de matière colorante dans 1.000 centimètres cubes d'eau distillée froide.

a) Sous 17 volts, avec une distance entre les électrodes de 7 cm. 71 ;

b) Sous 100 volts, avec une distance entre les électrodes de 33 cm. 16.

L'intensité du courant, agissant pendant une heure pour chaque détermination, a toujours été maintenue inférieure à 1 milli-ampère.

Résultats. — On constate que les matières colorantes en solutions colloïdales (voir ci-dessus), accusent avec intensité le phénomène du transport.

Le rouge congo, le noir diamine BH, le bleu diamine 3R, le rouge de Saint-Denis, le vert diamine, le bleu de diphénylamine, les bleus alcalins 3B et 6B, présentent de fortes augmentations de coloration au pôle positif, et des diminutions notables et parfois totales de coloration au pôle négatif. Souvent, au pôle positif, la liqueur est tout à fait opaque et noirâtre, comme si elle renfermait un abondant précipité, en même temps qu'il y a décoloration au pôle négatif.

En supprimant le courant, la liqueur redevient d'elle-même homogène au bout d'un certain temps, et semblable à son état primitif. Si l'on agite le liquide, l'homogénéité est rendue immédiate : en filtrant la liqueur sur du papier à filtrer ordinaire, on ne recueille sur le filtre aucun précipité, même quand on opère immédiatement après la suppression du courant : la liqueur filtrée est identique à la solution initiale.

Les matières colorantes solubles, diffusant bien, présentent des phénomènes, qui diffèrent par des caractères très nets des précédents.

On n'observe jamais de formations opaques à l'un des pôles, ressemblant à des précipités abondants, pouvant occuper la moitié du volume total du liquide ; il se produit, d'ordinaire, des différences de coloration aux deux pôles, parfois des formations de très faibles précipités incolores, qui semblent dus à l'électrolyse (leuco-dérivée) ; quelques matières colorantes, n'ayant pas subi d'ionisation, la rhodamine, la safranine, ne présentent aucune particularité.

Conclusions. — On obtient des phénomènes de transport très nets, avec toutes les matières colorantes en solution colloïdale, c'est-à-dire en gra-

nules non dissous ; ces granules possèdent donc des charges électriques appréciables.

Je rappelle que j'ai déterminé les matières colorantes qui forment des solutions colloïdales par l'étude de leur diffusion (*R. G. M. C., loc. cit.*); les deux phénomènes sont concordants.

Dans les matières colorantes en solution vraie, on ne détermine aucun changement, ou des changements de coloration sans altération de la limpidité, provenant du déplacement d'ions dissous.

LES INDUSTRIES CHIMIQUES EN SUISSE PENDANT L'ANNÉE 1909

Par M. F. REVERDIN.

Nous nous proposons d'examiner, dans les lignes qui vont suivre, le mouvement auquel ont donné lieu, au point de vue de nos importations et de nos exportations, les industries chimiques, en utilisant les chiffres fournis par le tableau provisoire du commerce spécial de la Suisse pour 1909. La classe XIV du tarif douanier, dans laquelle rentrent presque tous les produits de ces industries, renferme quatre subdivisions, que nous étudierons séparément.

1. **Objets pharmaceutiques et drogues, parfumeries.** — L'importation de ces produits a été de 7.518.000 francs, en diminution de 58.000 francs sur celle de l'année précédente, tandis que l'exportation a été de 9.478.000 francs, en augmentation de plus de 630.000 francs.

A l'importation, ce sont les alcaloïdes végétaux, les eaux minérales, les produits chimiques pour usage pharmaceutique, dont la valeur ou la quantité ont diminué, tandis que les augmentations portent sur les huiles essentielles et sur les parfumeries.

A l'exportation, les parfumeries et les produits chimiques pour usage pharmaceutique sont en forte augmentation ; les alcaloïdes végétaux, les eaux minérales, les poudres, pastilles, etc., pour usage pharmaceutique, sont en revanche en diminution. Dans cette catégorie rentre également la saccharine, dont il a été exporté 867 quintaux métriques pour une valeur de 858.000 francs.

2. **Substances et produits chimiques pour usages industriels.** — Cette catégorie, comprenant des produits dont un grand nombre doivent être tirés de l'étranger, pour être ensuite transformés en Suisse en produits directement utilisables dans tous genres d'industries, donne naturellement lieu à un grand mouvement d'importation.

Il en a été introduit en Suisse 1.110.600 q. m., pour une valeur de 35 millions, ce qui constitue sur l'année précédente une augmentation de 2 millions et demi environ.

La valeur de l'exportation n'a augmenté, en revanche, que de 232.000 francs ; elle a été au total de 12 millions et demi. Les produits dont l'importation a été la plus importante sont : la soude caustique (62.850 q. m., 1.728.000 francs, val. prov.) ; la soude calcinée (132.000 q. m., 1.558.000 francs), dont l'emploi est général dans toutes les industries chimiques ; le sulfate de cuivre (22.846 q. m., 1.256.500 francs, v. p.), consommé en grande quantité pour le sulfatage des vignes ; la benzine (101.833 q. m., 2.647.000 francs, v. p.) ; l'aniline et ses combinaisons (18.185 q. m., 3.200.000 francs), employées dans l'industrie des matières colorantes artificielles, ainsi que d'autres produits utilisés dans le même but et dans l'industrie des parfums, des médicaments synthétiques, etc. tels que nitrobenzène, le chlorure de benzyle, le naphtol, etc., etc. (11.143 q. m., 1.448.600 francs) ; l'alcool dénaturé, dont la valeur définitive subira une diminution allant peut-être jusqu'à 10 p. 100 environ (78.751 q. m., 2.935.000 francs, val. prov.) ; soit un total de plus de 14 millions et demi, sur les 35 millions que comporte la valeur totale de l'importation dans la catégorie en question.

Parmi tous ces produits, la benzine et le sulfate de cuivre présentent une diminution dans la valeur de l'importation, mais cela provient, spécialement pour la benzine, d'une baisse notable du prix ; cette baisse s'est encore accentuée l'année dernière, en sorte que la valeur définitive pour 1909 sera pour ce produit en forte diminution.

L'examen de l'importation des acides minéraux (acide sulfurique, chlorhydrique et nitrique) montre qu'elle s'est maintenue à peu près dans les mêmes limites qu'en 1908 ; on note une augmentation dans l'importation de l'acide chlorhydrique (340.000 francs, au lieu de 276.000 francs) et une légère diminution dans celle de l'acide nitrique dont le prix a baissé de quelques francs les 100 kilogrammes, baisse qui s'est accentuée encore l'année dernière. Enfin, on remarque que l'importation de l'acide acétique a passé de 9.280 q. m. à 12.600, tandis que celle de l'éther sulfurique a diminué de 5.035 q. m. à 1.882.

Les produits de cette catégorie, dont l'exportation a une très grande importance, sont en premier lieu ceux que l'industrie électrochimique, mettant à profit notre houille blanche, prépare soit au moyen du four électrique, soit au moyen de l'électrolyse ; nous voulons parler du carbure de calcium, du sodium, des chlorates, perchlorates, persulfates, etc.

Il a été exporté en 1909 plus de 20.000 tonnes de carbure, pour une valeur de près de 4 millions de francs, et 18.000 q. m. de chlorates, etc., pour une valeur de près de 1 million et demi, soit, entre le carbure et les chlorates seulement, 5 millions et demi sur les 12 et demi que comporte le total des exportations de cette catégorie.

L'exportation des extraits tannants, des acides gallique, et tannique (951.500 francs), de la glycérine (415.000 fr.), dont le prix a considérablement augmenté l'année dernière, de la gélatine

(671.500 francs), de quelques spécialités en combinaisons d'aniline (363.700 francs), ainsi que des matières auxiliaires préparées, inorganiques, non dénommées ailleurs (pos. 1048), joue aussi dans nos échanges un rôle qui n'est pas négligeable. Dans cette dernière position en particulier, rentre le sodium, produit de l'industrie électrochimique, dont l'exportation est très importante.

L'examen comparatif de nos exportations avec celles de l'année précédente nous montre une plus-value en quantité pour le carbure (2.400 tonnes environ), avec une baisse de prix de 5 fr. 40 les 100 kilogrammes, en sorte que la valeur de l'exportation est en diminution de 500.000 francs environ, et une légère augmentation dans la quantité des chlorates, dont le prix s'est un peu relevé (79 fr. 17, au lieu de 77 fr. 85 les 100 kilogrammes en 1908).

Quant à l'exportation des autres produits dont nous venons aussi de parler, elle a été en augmentation d'une manière générale, à l'exception de celle de la gélatine, qui accuse, malgré une augmentation de prix assez notable (498 francs en 1909, au lieu de 443 francs les 100 kilogrammes en 1908), une diminution de près de 80.000 francs.

3. **Couleurs.** — Cette catégorie comprend les couleurs minérales, les laques et vernis, les couleurs végétales, les bois de teinture, les baies, feuilles et fruits tinctoriaux et les colorants artificiels.

L'importation totale représente une valeur de 8.300.000 francs, supérieure de 273.000 francs à celle de l'année précédente; les couleurs minérales et terres colorantes entrent pour près de 3 millions dans ce total, les bois de teinture, baies, fruits tinctoriaux et les couleurs végétales pour 1 million et demi, les laques et vernis pour 1.112.000 fr. et enfin les colorants artificiels (y compris l'alizarine et l'indigo synthétiques) pour 2.200.000 fr. environ.

On sera étonné de voir la Suisse productrice de couleurs d'aniline, en importer encore d'Allemagne une aussi grande quantité, mais cela tient à ce que certaines couleurs ne sont fabriquées que dans ce pays ; un fait plus surprenant encore est de voir l'Allemagne, qui tient certainement le premier rang dans cette industrie, être la meilleure cliente de la Suisse pour ces mêmes produits ; c'est chez elle, en effet, que nous trouvons notre plus fort débouché, car elle importait, en 1908, pour une valeur de 4 millions et demi de colorants artificiels sur les 19 et demi exportés au total par la Suisse ; les États-Unis et l'Angleterre ne viennent qu'en deuxième et troisième rang.

L'exportation des couleurs a atteint en 1909 une valeur de 24.872.000 francs, sur laquelle 24.200.000 francs environ ont été fournis par l'industrie des matières colorantes artificielles et 500.000 francs par celle des couleurs végétales ; c'est dire toute l'importance de la première de ces industries, dont le siège est à Bâle, et qui lutte avec énergie contre la concurrence toujours plus intense de sa puissante voisine.

Le prix moyen des 100 kilogrammes de marchandise exportée s'est légèrement relevé (de 353 francs en 1908, il a passé à 362 en 1909), et l'augmentation de la valeur de l'exportation sur 1908 a atteint 4 millions et demi. Elle est arrivée, du reste, au chiffre le plus élevé qui ait été enregistré depuis que cette industrie est en plein développement; on note, en effet, pour les six dernières années, les valeurs suivantes :

1904	1905	1906	1907	1908	1909	
17,5	20.—	21.8	21.9	19.7	24.2	millions.

Il ne faudrait pas chercher, en examinant ces chiffres et ce que nous venons de dire, autre chose que la constatation d'un mouvement d'affaires plus considérable ; tout autre est la question des bénéfices réalisés dans l'industrie des colorants artificiels; il faut certainement, pour les maintenir à un taux justement rémunérateur, une production et un chiffre d'affaires beaucoup plus considérables que précédemment.

4. **Graisses, huiles et cires pour usages industriels; huiles minérales, huiles de goudron et huiles résineuses; savons.** — Pour cette catégorie, c'est naturellement l'importation qui joue le rôle prépondérant, car les produits manufacturés avec les substances qu'elle renferme, ne peuvent, cela se comprend de reste, donner lieu à une exportation très considérable.

Tandis que la Suisse importe pour une valeur de 24 millions en ces diverses substances, elle n'exporte, en revanche, que pour 1 million un tiers de produits manufacturés, en graisses et huiles pour machines, chandelles, bougies, produits pour lessives, savons et cirages.

La valeur de l'importation pour toute la catégorie a diminué de 250.000 francs, et celle de l'exportation a augmenté de 160.000 francs.

Le pétrole atteint le chiffre le plus élevé, nous en avons importé 665.358 q. m. pour 8.650.000 francs val. prov., puis viennent les diverses huiles pour la consommation et pour la fabrication des savons avec 5 et demi à 6 millions, l'huile de lin avec près de 2 millions (val. prov. ; le prix en a fortement haussé l'année dernière), les huiles pour le graissage des machines avec 1 million un tiers, et enfin les savons avec 1.400.000 environ.

Pour ce qui concerne ces derniers produits, il semblerait que leur importation devrait diminuer d'une manière notable, car nous possédons en Suisse des fabriques bien outillées et susceptibles de satisfaire toutes les exigences, comme production et comme qualité : malheureusement, la lutte contre la concurrence étrangère est rendue en partie difficile par des questions de tarif, qui demanderaient à être envisagées sérieusement ; les tarifs de pénétration, qui permettent à des produits manufacturés à l'étranger de voyager en Suisse à meilleur compte que nos propres produits (!), entravent trop fréquemment les transactions.

Si nous jetons maintenant un coup d'œil d'ensemble sur le développement de nos industries chimiques, tel qu'on peut le suivre en examinant

les valeurs de nos importations, on peut estimer qu'il a poursuivi pendant l'année 1909 une marche assez satisfaisante. en effet, tandis que le chiffre total de nos importations pour cette branche de nos industries (75 millions) a augmenté de 3,34 p. 100, celui de nos exportations (48 millions) est en avance de 13,40 p. 100 sur celui de l'année précédente. D'autre part, le mouvement des importations des produits compris dans la classe XIV du tarif douanier représente le 4,75 p. 100 (4,87 p. 100 en 1908) et celui des exportations le 4,38 p. 100 (4,08 p. 100 en 1908) du total de toutes les classes.

Nous devrions encore porter au crédit des industries chimiques la valeur des exportations de l'aluminium et du ferro-silicium, etc., produits de l'industrie électrochimique, ainsi que celle de l'exportation de la soie artificielle qui se prépare par des procédés chimiques ; nous aurions par exemple à enregistrer que la Suisse a exporté en 1909 pour près de 2 millions et demi d'aluminium et pour près de 4.800.000 fr. de soie artificielle, mais ces produits rentrant dans d'autres classes du tarif douanier, nous ne les avons pas pris en considération dans le cours de cette étude ; du reste, la classe XIV renferme aussi quelques produits qui ne sont pas à proprement parler du domaine des industries chimiques.

Rappelons en terminant, que ce travail ayant été fait en prenant comme base les tableaux provisoires dans lesquels les valeurs d'unité à l'importation sont celles qui ont été fixées par les experts **pour 1908**, il en résulte que les chiffres indiqués, **pour ce qui concerne l'importation seulement**, devront subir quelques modifications pour être établis définitivement avec les prix de 1909. Nous avons pu en signaler ou en faire pressentir quelques-unes (en ajoutant val. prov. à côté des valeurs inscrites), grâce aux renseignements que M. le Chef de la Statistique du Commerce a bien voulu mettre obligeamment à notre disposition.

FRÉDÉRIC REVERDIN.

NOUVELLES COULEURS

Ultraviolets LGP et B. (*Fabrique ci-devant Sandoz.*)

(*Ech.*, *n*os 92 *et* 93.)

Ces deux colorants sont des dérivés des gallocyanines ; ils conviennent, tant pour l'impression directe sur coton que pour le foulardage avec rongeage ultérieur. Ils sont facilement solubles et donnent, après un court passage au Mather-Platt, des teintes solides à la lumière et au lavage.

Recette d'impression.

Ultraviolet LGP ou *B*	35 grammes.
Eau distillée.	300 —
Épaississant d'amidon adragante .	535 —
Acide acétique	50 —
Acétate de chrome 16° B	80 —
	1.000 grammes.

Viridone FE. (*Farbw. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Ech.*, *n*° 94.)

Ce colorant vert, à mordant, convient particulièrement pour l'impression sur naphtol, par un procédé simple. Sa nuance est vive et solide. Il peut être associé aux couleurs à la glace : *brun nitroso*, *rouge azophore*, etc.

Le colorant se présente sous la forme d'une poudre grise, très soluble à l'eau froide ou chaude. Il s'imprime avec du pyrolignite de fer additionné d'un peu de sulfocyanure de fer, et se développe par un passage au Mather-Platt. Une addition d'acide acétique et de bisulfite de soude rend les couleurs d'impression plus stables, tout en avivant la nuance.

RECETTES D'IMPRESSION

	Couleur à 6 p. 100
Viridone FE	60 grammes
Eau.	245 —
Acide acétique à 6° B.	50 —
Épaississant WT	470 —
Glycérine	30 —
Huile d'olive	15 —
Pyrolignite de fer à 10° B. . .	80 —
Sulfocyanure de fer à 10° B. .	50 —
Bisulfite de soude à 38° B. . .	10 —
	1 kilogramme

Rouge azophore PN.

Rouge azophore PN	90 grammes
Eau froide	400 —
Abandonner une demi-heure, filtrer	
Épaississant M.	550 —
Acétate de soude crist	30 —
	Porter à 1 kilogramme

Épaississant WT.

Amidon de blé.	70 grammes
Eau.	300 —
Adragante (60 : 1.000	630 —
	1 kilogramme

Épaississant M.

Amidon de maïs	1.800 grammes
Eau	7.850 —
Huile de ricin.	350 —
	10 kilogrammes

Chauffer à 80° C., brasser 10 minutes et refroidir.

Préparation naphtolique.

β-naphtol R	20 grammes
Soude caustique à 22° B. . .	40 cc.
Eau chaude.	200 cc.
Savon para PN	15 grammes
Émétique en poudre	3 —
Glycérine	20 —
	Porter à 1 litre

Couleur-mère nitroso.

Résorcine	13	grammes
Adragante 60 : 1.000	30	—
Glace	150	—
Acide chlorhydrique à 22° B.	26	—
Nitrite de soude	26.3	—
Tamiser et porter à	200	grammes

Brun-nitroso.

Couleur-mère nitroso	200	grammes
Épaississant WT	500	—
Soude caustique à 40° B.	20	—
Ammoniaque	20	—
Sel d'ammoniaque	25	—
Brun nako D	5	—
Eau	130	—
Nuançage NF	100	—

Nuançage NF.

Fuchsine poudre O.	5	grammes
Eau	375	—
Épaississant WT	600	—
Savon para PN	10	—
Ammoniaque	10	—
	1	kilogramme

ORANGÉ HÉLINDONE RC. (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning.*)

Ech., n° 96.)

(Voir *R. G. M. C.*, 1910, février. p. 54.)

NÉROCYANINE BS. 2 BN. RN et BT (*Kalle & C°.*

Ech.. n°s 95, 97, 98 *et* 99.

Ce sont des colorants noirs pour laine, teignant sur bain acide, et dont les teintures, solides au lavage, aux alcalis, à la sueur. à la lumière et au frottement, peuvent être chromées et résistent à un foulon même assez fort.

La *nérocyanine BS* fournit un noir noir à reflet bleuté.

La *nérocyanine 2 BN* fournit un noir noir pur violacé.

La *nérocyanine RN* fournit un noir noir à reflet violacé.

La *nérocyanine BT* fournit un noir corsé et bleuté.

Les marques *BS 2 BN* et *RN* sont recommandées, en premier, pour la teinture des fils pour tricots et aussi des fils peignés et cardés ne devant pas supporter un foulon énergique. Les colorants présentent aussi de l'intérêt pour la teinturerie en pièce, la marque *BT* convient particulièrement pour la teinture des articles pour laine et mi-laine.

Pour teindre, on emploiera une eau non calcaire corriger, s'il y a lieu. avec de l'acide oxalique ; avant d'ajouter le colorant, on ajoutera 10 p. 100 de sulfate de soude et 2 à 3 p. 100 d'acide acétique, on entre la laine à 50° C. et fait bouillir légèrement 30 minutes, puis on ajoute 2 à 3 p. 100 d'acide acétique et fait bouillir encore 30 à 45 minutes.

NOIR DIAZANILE B. (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning.*)

Ech., n°s 100 *et* 101.)

(Voir *R. G. M. C.*, mai 1910, p. 141.)

NOIR TOLYLE BG. (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Ech.*, n° 102.)

(Voir *R. G. M. C.*, avril 1910, p. 106.)

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de Chimie.

ROUEN. — *Séance du* 8 *avril* 1910.

Présidence de M. E. BLONDEL, Vice-Président.

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

Membres présents : MM. Monet, Michel, G. Masure, E. Gasly, Labarre, L. Rouen, R. Kœchlin. Baumann. E. Kopp.

Absents et excusés : MM. O. Piequet, R. Blondel. Houzeau.

En ouvrant la séance, M. E. Blondel annonce au Comité la perte que celui-ci vient de faire en la personne de son vénéré Président, M. Jean Reber. Il rappelle que M. Jean Reber était Président de notre Comité depuis 1875 et qu'il fut un des fondateurs de la Société industrielle. En signe de deuil, il propose de lever la séance et de s'ajourner à huitaine.

Le Comité, à l'unanimité, s'associe aux regrets exprimés par M. Blondel, ainsi qu'à sa proposition.

La séance est levée à 6 heures.

Présidence de M. E. BLONDEL, Vice-Président.

Membres présents : MM. Houzeau, Rolff, Le Roy, Kœchlin, L. Descamps, V. Michel, Léonce Rouen, André Rouen, Masure.

M. Blondel donne tout d'abord lecture d'une lettre de remerciements adressée au Comité par la famille du regretté M. Jean Reber.

M. Le Roy exprime le désir qu'une reproduction du portrait de M. Reber soit confiée à un artiste de talent pour accompagner la notice biographique devant paraître prochainement dans le Bulletin. Le Comité est unanime à approuver l'idée de M. Le Roy.

Le Comité procède ensuite à la lecture de différents plis cachetés ouverts en séance générale.

Les plis cachetés n°s 704. 707, 712. 740, 741 sont confiés à l'examen de M. R. Kœchlin. Les n°s 700, 702, 729, 731. 747. à M. Rouen. Les n°s 710, 751, 783, 730, 783, à M. Piequet. Le n° 728. à M. Le Rolff. Le n° 735, à M. Masure.

M. Descamps explique en quelques mots comment le Rédo peut être utilisé en vue de la préparation de l'hydrosulfite.

La séance est levée à 6 heures et demie.

MULHOUSE. — *Séance du 4 mai 1910.*

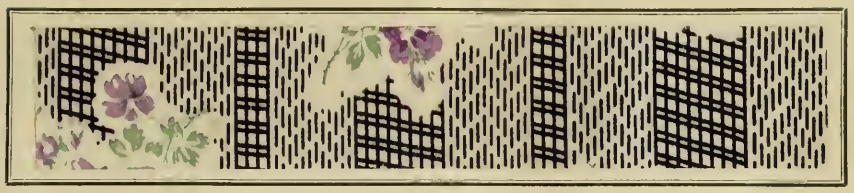
La séance est ouverte à 6 heures.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Em. Nœlting, Henri Schmid, Th. Baumann, Edm. Bourcart.

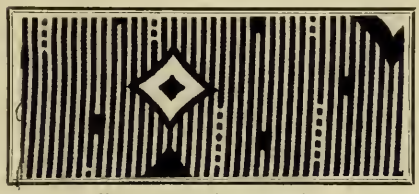
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

Tome XIV. — N° 162. CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 8 1er Juin 1910.



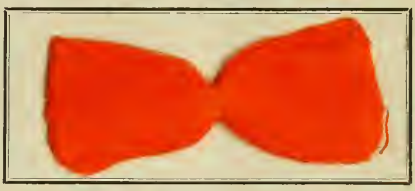
N° 92. — **Ultra-violet B** [*S.*].



N° 93. — **Ultra-violet LGP** [*S.*].

N° 94. — **Viridone FE** [*M.*].

N° 95. — **Nérocyanine BS** (5 0/0) [*K.*].



N° 96. — **Orangé hélindone R** [*M.*].

N° 97. — **Nérocyanine RN** (5 0/0) [*K.*].

N° 98. — **Nérocyanine 2 BN** (5 0/0) [*K.*].

N° 99. — **Nérocyanine BT** [*K.*].

N° 100. — **Noir diazanil B** développé à la *m*-phénylène [*M.*].

N° 101. — **Noir diazanil B** développé au β-naphtol [*M.*].

N° 102. — **Noir tolyl BB** (4.5 0/0) [*M.*].

M. Battegay, Léon Bloch, Ch. Weiss, Félix Weber, Aug. Romann, Aug. Thierry-Mieg, Félix Binder, Ferd. Oswald, A. Wehrlin ; total : 14 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après des rectifications d'ordre typographique.

1. *Nécrologie.* — Jean Reber. — Le secrétaire fait part au comité de la mort de notre compatriote M. Jean Reber, qui a présidé le comité de chimie de la Société industrielle de Rouen depuis l'origine.

M. Jean Reber était membre correspondant de la Société industrielle de Mulhouse et doyen des coloristes alsaciens. Une notice nécrologique, lue à la dernière séance mensuelle de notre Société, lui a été consacrée et d'unanimes regrets ont été exprimés, tant à la Société industrielle de Rouen qu'à la famille de ce vétéran de notre industrie. Le comité s'associe aux sentiments de deuil que la mort de cet homme de bien a laissés derrière elle.

2. *Colorants azoïques générés sur tissu de coton préparé en dioxydiphénylméthane.* Pli cacheté Jules Brandt n° 1085, du 10 février 1899. Rapport de M. M. Battegay. — Le rapporteur demande la publication de ce travail au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

3. *Crêpage, bouillonné, sur soie au moyen de sulfocyanates ou de $ZnCl_2$.* Pli cacheté Frères Kœchlin n° 1063, du 12 novembre 1898, par MM. Romann et Grandmougin. Rapport de M. M. Battegay. — Le rapporteur demande la publication de ce travail au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

4. *Soie, charge pour empêcher l'altération à la lumière.* Pli d'addition n° 1734, du 22 avril 1907, au pli cacheté du 3 février 1903, O. Meister. — Un pli cacheté, en date du 3 février 1903, déposé par l'auteur sur l'efficacité des sulfocyanates comme charge susceptible de ménager la solidité de la soie chargée à l'étain (séance du comité du 7 mars 1906) a été examiné par M. Grandmougin. Le rapporteur, n'ayant trouvé aucune antériorité, a conclu à l'impression du pli au Bulletin. Le pli cacheté n° 1734, du 22 avril 1907, ouvert à la séance générale de la Société le 28 avril 1910, décrit une autre méthode, qui consiste à employer la formaldéhyde-bisulfite en remplacement du sulfocyanate, qui présente l'inconvénient de donner des colorations roses partout où il rencontre des traces de fer.

Ce pli est renvoyé à l'examen de MM. Nœlting et Benjamin Bauer.

5, 6. *Enlevage gros bleu d'indigo sur rouge de paranitraniline. Impression d'indigo et soude sur rouge fini plaqué en glucose. — Enlevage blanc au chlorate-prussiate sur couleur d'indoïne.* Pli cacheté n° 1081, du 2 février 1899, par R. Starek. Rapport de M. Henri Schmid. — La première partie du pli traite de l'enlevage bleu d'indigo sur rouge paranitraniline ; on imprime l'indigo broyé en présence de soude caustique sur le rouge fini, préparé en glucose et on vaporise. Or, ce procédé a déjà été pratiqué, en 1898, dans la maison Schlæpfer, Wenner et Cie, à Salerne (brevet français 267205) ; il est décrit en détail dans Lauber, *Neuerungen im Zeugdruck*, 1898, p. 56, et dans Lehne, *Färb. Ztg.*, 1898, p. 110.

La seconde partie du pli concerne l'enlevage blanc au chlorate-prussiate sur les colorants safranine-azoïques, tels que le bleu d'indoïne. Cette fabrication se trouve également décrite dans Lehne, « Färb. Ztg. », *Färb. Ztg.*, 1898, p. 216, et dans Lauber, *Neuerungen im Zeugdruck*, 1898, p. 114.

Ces publications étant antérieures au pli Starek, le rapporteur en propose le dépôt dans les archives. — Adopté.

7. *Blanchiment des fibres végétales. Demande de prix n° 43. Mémoires sur les lessives du chlore.* — Résumé : Dans la première de ces deux brochures, les auteurs étudient comparativement la solution de chlorure de chaux, l'eau de Javelle et le chlore électrolytique, au point de vue de la stabilité des solutions, de leur action sur la fibre et leur pouvoir décolorant. Comme stabilité, ils arrivent à la conclusion qu'une solution électrolytique de chlore pur prend le premier rang.

Par contre, l'eau de Javelle serait la solution chlorante attaquant le moins la fibre. Enfin le chlore électrolytique se classerait en tête comme pouvoir décolorant.

La deuxième brochure est consacrée à l'étude de l'influence des divers facteurs ayant une action sur la solution décolorante :

1° La température et le degré de neutralité de la solution.

2° La lumière.

3° La base (*Ca* ou *Na*) du composé décolorant.

4° La présence de corps étrangers.

Renvoyé à l'examen de M. Gilliéron.

8. *Gravure photographique sur rouleaux de cuivre. Application à l'impression des journaux illustrés.* — M. Mertens adresse à la Société industrielle des numéros de la *Gazette de Fribourg* offrant un spécimen de son procédé d'impression au rouleau. Les vignettes tirées sur le papier ordinaire du journal offrent toute la netteté d'une bonne photographie, avec une expression artistique très remarquable, et qu'on ne rencontre jusqu'à présent que sur des papiers de luxe.

9. *Mercerisage du coton d'Amérique.* Plis cachetés n°s 1173 *bis*, du 16 mars 1900, par E. Kay. — L'auteur demande la destruction de son pli, qui n'a plus d'intérêt aujourd'hui.

10. *Tables physico-chimiques annuelles, projetées par le comité international.* — Sur la demande du comité de chimie, la Société industrielle a voté une subvention annuelle de 100 francs pendant cinq années pour l'exécution de cet important projet.

11. *Théorie de la teinture* (*Die Theorie des Färbeprozesses*), un volume éditeur, Th. Steinkopff, à Dresde. — M. L. Pelet-Jolivet, à Lausanne, adresse au comité la lettre suivante :

Au comité de chimie
de la Société industrielle de Mulhouse.

Mulhouse.

Monsieur le Secrétaire et Messieurs,

Au nom de mon éditeur, M. Th. Steinkopff, à Dresde, et en mon nom personnel, je vous adresse mon ouvrage, *Die Theorie des Färbeprozesses*, qui vient de paraître.

Le livre, que nous vous soumettons aujourd'hui, résume les diverses études exécutées sur la théorie de la teinture, ainsi que les recherches du laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Lausanne sur ce sujet. C'est un développement de la conférence que j'ai eu l'honneur de vous présenter il y a une année, auquel sont venus s'ajouter de nouveaux travaux, dont plusieurs sont encore inédits.

Veuillez agréer, Monsieur le Secrétaire et Messieurs, l'assurance de ma haute considération.

Docteur L. Pelet-Jolivet, prof.

Le comité vote des remerciements à l'auteur.

12. *La Soude électrolytique, théorie, laboratoire, industrie*, un volume ; éditeur, Bernard Tignol, à Paris,

par André Brochet. — Le comité remercie l'éditeur de l'envoi de ce livre.

Les deux ouvrages sont déposés à la bibliothèque.

13. *L'Impression des tissus et spécialement de l'impression à la main à travers les âges dans les divers pays*, par Jos. Dépierre (chez l'auteur, à Cernay).

Le comité remercie l'auteur pour ce livre.

14 et 15. Le comité demande à la Société industrielle l'adjonction, comme membres du comité de chimie, de M. Georges Thesmar, chimiste à la manufacture Emile Zundel, à Moscou, et de M. J. Frossard, chimiste à la manufacture Prochoroff, à Moscou.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSES

1. — ESSAI DES PERBORATES, par MM. **EDWARD K. FARRAR** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 81; 1910).

Knecht et Hibbert (*Berl. Ber.*, t. **38**, p. 3318; 1905) ont donné une méthode de dosage de l'eau oxygénée au moyen d'une solution de chlorure titaneux. La fin de la réaction est indiquée par la disparition de la couleur orangée qui se produit pendant le titrage. Cependant il est difficile, à la lumière artificielle, d'apprécier le changement de coloration. Il est préférable d'ajouter un excès de sulfate double de fer et d'ammonium à un volume connu d'eau oxygénée; celle-ci transforme le sel ferreux en sel ferrique, et ce dernier est ensuite titré au chlorure titaneux en présence de sulfocyanure de potassium, comme indicateur coloré. Les opérations au chlorure titaneux sont faites dans une atmosphère de gaz carbonique. Les expériences de contrôle ont donné des résultats très satisfaisants.

Cette méthode peut être appliquée à l'analyse des perborates.

Un échantillon de perborate préparé suivant le procédé de C. von Girsewald (*J. Soc. of Dyers and Col.*, février 1909), en dissolvant dans l'eau 76,5 parties de borax et 21,6 parties de soude caustique et en ajoutant 950 parties d'eau oxygénée à 3 p. 100 et 50-60 parties de sel marin, à la température de 10°, a été dosé ainsi : 0 gr. 118 du sel sec sont dissous dans l'eau et additionnés de 2 grammes de sulfate de fer et d'ammonium acidulé par l'acide sulfurique, on ajoute un peu de sulfocyanure et on titre le sel ferrique formé avec une solution de chlorure de titane équivalant à 0 gr. 00323 d'oxygène par centimètre cube, on trouve ainsi de 10, 3 à 10,34 d'oxygène disponible, alors que la théorie indique 10,397 p. 100, pour la formule $BO^3Na, 4\,H^2O$.

Le perborate d'ammonium préparé en traitant la solution de borate d'ammonium par l'eau oxygénée, analysé de même façon, accuse 18,48 p. 100 d'oxygène disponible, alors que l'on calcule 18,60 pour la formule $BO^3NH^4, O,5\,H^2O$.

D'après Riesenfeld (*Chem. Zeit.*, p. 1259; 1909), les persels vrais libèrent l'iode d'une solution concentrée d'iodure de potassium, tandis que les sels qui renferment de l'eau oxygénée de cristallisation ne libèrent pas d'iode dans les mêmes conditions, mais dégagent de l'oxygène. Le perborate de sodium analysé précédemment dégage de l'oxygène, mais ne libère pas d'iode, ce n'est donc pas un perborate vrai. Le perborate d'ammonium dégage à la fois de l'oxygène et de l'iode, c'est donc un perborate vrai, qui renferme de l'eau oxygénée de cristallisation.

P. CARRÉ.

1. — COLORANTS POUR CUVE (Réactions sur la fibre du coton), par MM. **A.-G. GREEN** et **G.-H. FRANK** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 83; 1910).

Le nombre des colorants pour cuve utilisés en teinture devenant de plus en plus grand, il peut être utile de savoir les distinguer entre eux et aussi des autres colorants. A cet effet, Green (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 252, 1907) propose de les réduire et de les réoxyder, ce qui fait disparaître et reapparaître la coloration.

Les colorants pour cuve actuellement employés peuvent se rattacher à deux groupes principaux, le groupe de l'anthracène, et le groupe de l'indigo. Pour différencier et identifier ces deux classes de composés, l'auteur effectue les trois essais suivants :

1° La fibre est soumise à l'ébullition pendant une minute avec *l'hydrosulfite X*. Les colorants indigoïdes sont réduits en dérivés leucos jaune pâle ou incolore, et sont lentement régénérés par exposition à l'air. Dans le cas de certains colorants indigoïdes rouges, la réoxydation se produit en deux phases, avec production d'une couleur intermédiaire différente de la couleur primitive; cette particularité est présentée par l'*écarlate ciba G*, l'*écarlate algol G*, l'*écarlate hélindone S* et le *bordeaux ciba B*. Les dérivés de l'anthracène donnent des produits de réduction fortement colorés qui se réoxydent rapidement dans la couleur primitive.

Le réactif désigné sous le nom d'*hydrosulfite X* est une solution d'hydrosulfite-formaldéhyde rendue active par addition d'une petite quantité d'hydroquinone. On le prépare en dissolvant 50 grammes de rongealite ou d'*hydrosulfite NF* concentré dans 125 centimètres cubes d'eau chaude, on ajoute 1 gramme d'anthraquinone précipitée et finement divisée, on chauffe le mélange une minute ou deux à 90°, on dilue avec de l'eau froide à 500 centimètres cubes et on ajoute 1 cmc. 5 d'acide acétique glacial;

2° On chauffe la substance à examiner dans un tube à essai sec et on observe la couleur des vapeurs produites en regardant le tube dans le sens de la longueur sur un fond blanc. Cet essai exige une certaine pratique, car dans le cas de teintes claires les résultats ne sont pas toujours très nets. La production d'une vapeur colorée indique la présence d'un colorant indigoïde. Cependant le *vert ciba* et le *brun hélindone*, bien que se sublimant à l'état solide, ne se subliment pas sur la fibre;

3° Pour l'identification individuelle, l'auteur a recours à l'action de l'acide sulfurique concentré, qui se comporte comme l'indique le tableau ci-dessous. L'essai au chloroforme de G. E. Holden (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 47; 1909), bien que donnant d'excellents résultats dans quelques cas particuliers, ne peut être recommandé pour caractériser les divers groupes de colorants, car il donne des indications très différentes suivant le degré de combinaison de la matière colorante avec le coton.

	Nom commercial.	Après réduction à l'hydrosulfite X la fibre devient :	La fibre chauffée dans un tube à essai sec donne :	Avec l'acide sulfurique concentré la fibre devient :
	Couleurs jaunes et orangées.			
Indigoïdes . .	Jaune hélindone 3 G.	Jaune verdâtre clair.	Vapeurs jaunes.	Écarlate avec solution orangée.
	Orangé hélindone R.	Incolore.	Vapeurs orangées.	Bleu violet avec solution violette.
Anthracènes .	Jaune indanthrène G et R.	Bleu.	Pas de vapeurs.	Orangé.
	Orangé indanthrène RT.	Brun.	—	Rouge orangé.
	Orangé doré d'indanthrène.	Inaltéré.	—	Bleu avec solution bleue.
	Cuivre d'indanthrène.	Orangé.	—	Orangé.
	Anthraflavone G.	Orangé.	—	Marron.
	Jaune algol 3 G.	Brun.	—	Jaune plus intense avec solution jaune.
	Jaune algol R.	Brun.	—	Brun clair.
	Orangé algol R.	Brun.	—	D'abord brun, puis vert.
	Jaune cibanone R.	Brun orangé.	—	Marron.
	Orangé cibanone R.	Brun.	—	Bordeaux.
	Couleurs rouges.			
Indigoïdes . .	Rouge thioindigo B.	Jaune clair, redevient rouge à l'air.	Vapeurs rouges.	Pourpre, passant rapidement au vert avec solution verte.
	Écarlate thioindigo.	—	—	Brun rouge foncé.
	Rouge cuve B.A.S.F. B.	—	—	Vert avec solution verte.
	Rouge hélindone B.	—	—	Vert foncé avec solution verte.
	Rouge hélindone 3 B.	—	—	Vert foncé avec solution vert pâle.
	Écarlate hélindone S.	Jaune clair, redevient brun, puis écarlate à l'air.	Vapeur rouge orangé.	Bleu avec solution bleue.
	Écarlate hélindone solide R.	Jaune clair, redevient écarlate à l'air.	Vapeurs rouges.	Bleu foncé avec solution bleu violet.
	Rouge ciba G.	Jaune clair, redevient rouge à l'air.	—	Brun rouge foncé.
	Écarlate ciba G.	Jaune clair, redevient marron, puis écarlate.	Vapeurs jaunes donnant un sublimé rouge.	Vert avec solution verte.
	Bordeaux ciba B.	Jaune vert clair, redevient vert, bleu, vert, puis bordeaux.	Vapeurs rouge violet.	Violet rouge avec solution verte.
	Rouge algol 5 G.	Orangé clair, redevient rouge.	Vapeurs rouges.	Rouge foncé.
	Écarlate algol G.	Jaune clair, redevient orangé, puis écarlate.	Vapeurs jaunes donnant un sublimé rouge.	Brun.
	Rose algol R.	Jaune clair, redevient rose.	Vapeurs rouges.	Rouge foncé.
Anthracènes .	Rouge indanthrène.	Marron.	Pas de vapeurs.	Violet.
	Bordeaux d'indanthrène.	Brun.	—	Bleu.
	Rouge algol B.	Marron.	—	Marron.
	Couleurs pourpres et violettes.			
Indigoïdes . .	Violets ciba B et R.	Incolore.	Vapeurs violettes.	Bleu vert.
	Héliotrope ciba.	Incolore.	—	Bleu violet.
	Bordeaux algol.	Brun orangé clair.	Vapeurs rouges.	Bleu.
Anthracènes .	Violet d'indanthrène R extra.	Marron.	Pas de vapeurs.	Vert.
	Violet d'indanthrène RT.	Marron.	—	Rouge ou marron.
	Couleurs bleues.			
Indigoïdes . .	Indigo.	Jaune pâle.	Vapeurs violettes.	Vert olive.
	Indigo M LB 2 B, 4 B, 5 B et 6 B.	—	—	Verdit légèrement.
	Indigo M LB T.	—	—	Vert.
	Bleu ciba 2 B.	—	—	Vert.
	Bromo-indigo FB.	—	—	Vert.

	Nom commercial.	Après réduction à l'hydrosulfite X la fibre devient :	La fibre chauffée dans un tube à essai sec donne :	Avec l'acide sulfurique concentré la fibre devient :
	Couleurs bleues (*suite*).			
Anthracènes	Bleu d'indanthrène GC.	Vert de plus en plus foncé.	Pas de vapeurs.	Olive.
	Bleu d'indanthrène GCD.	Bleu foncé.	—	Olive.
	Bleu d'indanthrène RC.	Marron.	—	Vert.
	Bleu foncé d'indanthrène BO.	Brun rouge.	—	Fonce et verdit.
	Bleu algol CF.	Ne change pas.	—	Brun olive clair.
	Bleu algol K.	Fonce et devient gris vert.	—	Brun olive.
	Bleu algol 3 G.	Fonce et verdit.	—	Vert olive.
	Couleurs vertes.			
Indigoïde.	Vert ciba G.	Orangé pâle.	Pas de vapeurs.	Bleu avec solution bleue.
Anthracènes	Vert d'indanthrène B.	Marron.	Pas de vapeurs.	Pourpre.
	Olive d'indanthrène.	Vert foncé.	—	Brun foncé.
	Vert algol B.	Ne change pas.	—	Verdit légèrement.
	Vert leucol foncé.	Marron.	—	Brun olive.
	Couleurs brunes.			
Indigoïde.	Brun hélindone G.	Jaune.	Pas de vapeurs.	Bordeaux brillant.
Anthracènes	Marron d'indanthrène.	Brunit.	Pas de vapeurs.	Brun clair.
	Brun d'indanthrène B.	Devient noir ou marron très foncé.	—	Devient beaucoup plus foncé.
	Brun algol B.	—	—	Devient plus foncé.
	Brun leucol B.	Marron.	—	Ne change pas.
	Brun cibanone B.	Ne change pas.	—	Devient bleu.
	Brun cibanone V.	—	—	Brun clair.
	Couleurs grises.			
Indigoïdes	Gris ciba G.	Incolore.	Vapeurs violettes à gris bleu.	Devient vert, puis rouge orangé.
	Gris ciba B.	Incolore.	—	Devient bleu, puis rouge orangé.
Anthracène.	Gris indanthrène.	Devient plus rouge.	Pas de vapeurs.	Brun.

P. CARRÉ.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ B. — *Organiques.*

II. — **EXTRAITS TANNANTS (Décoloration des)**, par M. **H. ARNOLDI** et la **DEUTSCHE VERSUCHSANSTALT FÜR LEDERINDUSTRIE** (B. F. 406362). — Pour décolorer des extraits tannants, on emploie de préférence du sulfite et du bisulfite de soude. Sur certains extraits, notamment sur l'extrait à forte teinte rouge de l'écorce de manglier, ces sels n'exercent qu'une faible action décolorante. Quelques autres procédés appliqués à cet extrait ne font également pas obtenir le résultat voulu. Or, des expériences ont démontré que l'action de l'aluminium activé (amalgame d'aluminium) produit une décoloration très importante des extraits tannants en général, et des extraits d'écorces de manglier, des écorces de malette et du bois de quebracho en particulier, et que les extraits ainsi traités donnent des cuirs de couleur, claire qui n'ont plus la teinte rouge prononcée et qui ne deviennent que très peu plus foncés sous l'influence de la lumière. L'effet utile de l'aluminium activé résulte du fait qu'au contact de l'eau il provoque un fort dégagement d'hydrogène et se transforme en alumine. L'hydrogène à l'état naissant agit fortement sur la matière tannante, en lui enlevant de l'oxygène; de sorte que cette matière prend une teinte sensiblement plus claire.

Pour la préparation de l'aluminium activé, on décape à la liqueur de soude des déchets deshuilés d'aluminium, on les rince à l'eau et on les traite deux fois pendant deux minutes par une dissolution à 0,5 p. 100 de chlorure de mercure. Ensuite on lave à l'eau froide et l'aluminium se trouve prêt pour l'emploi. Puisqu'on ne peut pas bien le tenir en réserve par quantités, on ne procède à la préparation qu'avant l'emploi.

Pour la décoloration, on opère utilement de la manière suivante: les extraits sont de préférence employés

à la concentration à laquelle ils ont été obtenus à l'extraction; on les introduit dans un récipient en forme de chaudière, qui peut être fermé et contient un agitateur, on les chauffe à environ 30 à 40° C., on ajoute l'aluminium activé et on met l'agitateur en mouvement. Au bout d'environ deux heures, la décoloration est terminée; on chauffe à 90° en agitant et on laisse refroidir; les combinaisons insolubles se précipitent alors. L'extrait est séparé de manière connue du dépôt et centré davantage. On emploie environ 80 grammes d'aluminium par 100 kilogrammes d'extrait tannant de 10° B.

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ A. — *Minérales.*

III. — **BLEUS D'OUTREMER (Perfectionnement à la fabrication des)**, par M. **E. BELLET** (B. F. 407089). — La matière première est mise dans des sacs en papier que l'on empile dans des cornues ou des mouffles. Les sacs se carbonisent et les rides résultant facilitent la circulation de l'air dans la masse ce qui rend homogène le bleu obtenu; la matière de chaque sac forme un pain compact facile à détourner.

B. — *Organiques artificielles.*

III. — **JAUNE DE BENZIDINE Production d'un sur coton)**, par M. **E. LANG** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909, p. 470).

En traitant la benzidine par des oxydants, on obtient d'après Willstætter et Kalb (*Ber.*, 1905, p. 1232, et 1906, p. 3474), d'abord une diimide de la formule :

$$HN = C_6H_4 = C_6H_4 = NH$$

qui, étant instable, se transforme rapidement en un colorant azoïque de la formule :

$$H_2N - C_6H_4 - C_6H_4 - N = N - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$$

Comme ce colorant est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, il m'a paru intéressant de le produire sur la fibre même. Il s'est trouvé que cela ne présente aucune difficulté. Il suffit de fixer d'abord sur le coton une certaine quantité de benzidine et de passer ensuite celui-ci dans une solution d'hypochlorite de soude ou d'un hypochlorite quelconque.

Essais sur fil mercerisé.

Des échevettes de coton mercerisé pesant 20 grammes furent manœuvrées dans une solution aqueuse de benzidine, essorées aussi fortement que possible, puis passées en hypochlorite de soude contenant, suivant le cas, de 1 à 2 grammes de Cl actif par litre, ensuite lavées, acidées en acide chlorhydrique à raison de 4 grammes HCl par litre, lavées à fond et séchées.

Dans le but de déterminer les meilleures conditions d'adsorption de la benzidine par le coton, huit séries d'essais furent entreprises. Ces essais ont démontré :

a) La durée du trempage n'a pas une grande influence. Après cinq minutes, l'équilibre entre solution et coton est déjà atteint.

b) A température basse (15° C.) l'adsorption est plus forte qu'à température plus élevée.

c) L'intensité des teintes obtenues est proportionnelle à la concentration des bains employés.

d) La présence d'une très faible quantité d'acide chlorhydrique (environ 1/2 mol. par rapport à la benzidine augmente l'adsorption, des quantités plus fortes d'acide la diminuent, au contraire.

e) La présence de soude caustique n'a pas une influence marquée.

f) Le sel marin n'augmente pas la quantité de benzidine fixée.

g) L'acide formique a sensiblement le même effet que l'acide chlorhydrique.

h) Le tannin, qui paraît donner une combinaison avec la benzidine, empêche celle-ci de tirer.

i) La quantité de benzidine fixée est toujours faible. En se mettant dans les meilleures conditions, on n'arrive à fixer sur la fibre qu'environ 20 p. 100 de la benzidine présente.

Essais sur tissus.

5 grammes de benzidine furent dissous dans 3 centimètres cubes d'acide formique à 90 p. 100 au moyen d'un peu d'eau bouillante, puis le tout fut ramené à 1 litre. Des morceaux de calicot furent ensuite foulardés dans ce bain, essorés, séchés, chlorés (à raison de 2 gr. 5 de Cl actif par litre), puis lavés, acidés (5 grammes HCl par litre), lavés à fond et séchés.

La teinte obtenue est un jaune vieil or, très solide aux acides, aux alcalis, au lessivage et au chlore. La solidité à la lumière est médiocre. Par le cuivrage, celle-ci devient un peu meilleure.

En faisant le chlorage en solution acide (par l'addition de CH^3COOH ou CH_2O_2 à la solution d'hypochlorite), l'on obtient une teinte orangée, qui vire très fortement au vaporisage vers le vieil or.

Les teintes se laissent ronger par l'hydrosulfite-formaldéhyde, mais le blanc obtenu est loin d'être parfait.

Comme le colorant contient deux groupes amido libres, on peut le diazoter sur la fibre, mais dans ce cas il est indiqué d'employer de l'acide acétique, car les acides plus forts dissolvent une bonne partie du tétrazo formé. Par copulation avec les phénols ou les amines aromatiques, on obtient de nouvelles teintes, qui ne présentent guère d'intérêt. Chose curieuse, plus le chlorage a été énergique, plus le diazotage se fait difficilement et moins la teinte obtenue par copulation diffère de la teinte initiale. (On pourrait supposer que les deux groupes amido existant dans la molécule soient également attaqués petit à petit, en formant peut-être un nouveau groupe azoïque.)

On peut, du reste, obtenir des couleurs analogues ou peut-être identiques en partant de la benzidine, dont on ne diazotera qu'un seul groupe amido, copulant avec une amine ou un phénol, fixant ensuite la couleur obtenue sur coton par teinture, puis oxydant celle-ci par un bain bouillant de cuivre-bichromate. Les couleurs monoazoïques de la benzidine étant très peu solubles, il convient de les préparer dans le bain de teinture même, en ne dépassant pas une concentration d'environ 0 gr. 5 par litre de bain.

Comme par le chromatage les couleurs deviennent tout à fait insolubles, en changeant très fortement de teintes, on peut supposer que les groupes amido de 2 mol. soient oxydés à l'état d'azo.

$$2\begin{array}{l} C_6H_4N = NX \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4N - X \\ | \\ C_6H_4N = N - C_6H_4 \\ \qquad\qquad - C_6H_4N = N - X \end{array}$$

La tolidine traitée par des oxydants donne sensiblement les mêmes teintes que la benzidine, tandis que la dianisidine donne un brun rougeâtre, qui est dépourvu d'intérêt (1).

(1) Les échantillons accompagnant ce travail ont été versés aux archives.

Rapport sur le travail précédent,
par M. **A. LIPP.**

La façon de travailler, indiquée par M. Lang, de traiter la benzidine, la tolidine et la dianisidine avec une solution d'hypochlorite n'a pas été employée jusqu'à présent, et les colorants obtenus sont différents de ceux que MM. Binder et Scheurer ont réalisés par l'oxydation de ces trois bases.

Je propose, par conséquent, la publication de la note au Bulletin, suivie du présent rapport.

III. — **COLORANTS MIKADO (Produits de — sur tissu par impression)**, par M. **A. LIEBMANN.** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909, p. 399). — Pli cacheté n° 991, du 15 juillet 1897.

Les colorants Mikado ne sont que peu employés en impression. Les nuances obtenues par les procédés habituels coulent facilement au lavage.

En travaillant d'après mon procédé, on évite cet inconvénient.

On peut opérer de deux manières :

A. Impression d'acide paranitrotoluolsulfonique ou de son sel de soude avec de la soude caustique, et avec ou sans addition de produits oxydables, et vaporisage.

B. Impression de paranitrotoluolsulfonate de soude et passage au large en soude caustique chaude. Acider immédiatement et laver. On obtient les meilleurs résultats avec de la soude caustique de 1,16 à 1,21 de densité. Par l'addition de produits oxydables on peut obtenir des nuances plus intenses.

Le procédé *A* peut s'appliquer simultanément avec d'autres couleurs vapeur. En travaillant d'après le procédé *B*, on peut ajouter à la couleur du sel d'indigo de Kalle, qui demande un finissage analogue, et obtenir ainsi des nuances vertes ou olive.

Rapport sur le travail précédent, par M. **OSCAR MICHEL.**

Le pli de M. Albert Liebmann que vous m'avez chargé d'examiner traite de la production de colorants Mikado sur fibre.

L'auteur procède comme suit :

On imprime, par exemple, du paranitroltoluolsulfonate de soude, sèche, et passe en soude caustique à chaud. Puis on acide et lave.

J'ai répété cette opération, on obtient facilement du jaune Mikado.

Un autre procédé, consistant à imprimer du paranitrotoluolsulfonate de soude avec de la soude caustique et vaporiser, donne des résultats moins bons.

L'auteur a breveté son procédé (D.R.P. 98910, du 16 juillet 1897).

Le procédé de M. Liebmann, tout en n'étant pas d'une application bien pratique, présente cependant une réaction intéressante de production de colorants sur fibre et je vous propose donc, Messieurs, de publier le pli en question, suivi du présent rapport.

III. — **COLORANTS SULFINES (et colorants demandant une réduction sur fibre, pour assurer leur fixation)**, par MM. **AUBERT** et **L. GOUBYRIN** (*Bul. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909, p. 474. — Plis cachetés du 16 sept. 1907 et 30 sept. 1908.)

Le présent pli cacheté a pour but de prendre note d'une amélioration aux procédés d'impression des colorants sulfines et en général des colorants nécessitant, pour leur fixation sur la fibre du coton, la présence d'un réducteur et d'un alcali.

Nous avons trouvé que si l'on ajoute du β-naphtol aux couleurs mentionnées ci-dessus, on obtient des nuances beaucoup plus nourries.

Voici les recettes des échantillons accompagnant ce pli (1) :

1° Échantillons noirs :

	1	2	3	4
Carbone immédiat B (Cassela) . .	50	50	—	—
Noir immédiat brillant 5 BU (Cassella)	—	—	60	60
β-naphtol	—	30	—	30
Mélanger et empâter avec eau bouillante	100	100	100	100
Glycérine	50	50	50	50
Ajouter peu à peu, en remuant, soude caustique à 48° B. . . .	50	50	50	50
Hydrosulfite NF conc	30	30	30	30
Laisser la matière colorante ainsi que l'hydrosulfite NF conc. se dissoudre, puis ajouter peu à peu épaississant alcalin	720	690	710	680
	1.000			

Après impression, vaporiser 3 à 4 minutes, développer à l'eau courante froide et savonner 3 minutes à 50° R.

Épaississant alcalin.

300 grammes eau de gomme insoluble à 33 p. 100
480 — soude caustique à 48° B.
780

2° Échantillons bleus :

	5	6
Pâte d'indigo à la glycérine à 25 p. 100 . . .	120	120
Hydrosulfite NF conc	50	50
Dissoudre à 40° R : à froid, solut. de β-naphtol à 33 p. 100	—	90
Ajouter peu à peu, en remuant, épaississant alcalin	830	740
	1.000	

finir comme les échantillons noirs, mais en savonnant moins fortement.

3° Échantillons rouges :

	7	8	9	10
Rouge thioindigo B en poudre (Kalle)	40	40	40	40
Empâter avec eau	100	100	100	100
β-naphtol	—	20	30	40
Eau de british gum foncé à 50 p. 100	250	230	220	110
Hydrosulfite NF conc. } en	60	60	60	60
Eau . . . . . } solution	50	50	50	50
Peu à peu soude caustique à 48° B.	500	500	500	500
	1.000			

finir comme les échantillons noirs.

La même action se produit pour les colorants de la classe des indanthrènes.

La présente note est une addition à notre pli cacheté n° 1767, du 16 septembre 1907.

Nous nous sommes efforcés de diminuer dans les couleurs la quantité de soude caustique, et voici les deux recettes qui nous ont donné les meilleurs résultats :

(1) Ces échantillons ont été déposés aux archives.

	Échant. N° 1	Échant. N° 2 (1)
Carbone immédiat B.	60	60
Immédilindogène GCL extra conc.	20	20
Glycérine blanche	120	120
Soude caustique à 38° B. . . .	130	100
Chauffer à 50° C. et ajouter eau d'adragante ...II.	500	440
Solution de glucose dans l'eau d'adragante 1 : 1	120	120
Sulfite de potasse à 45° B. . .	50	50
Solution de naphtolate de soude.	—	90
	1.000	

Solution de naphtolate.

β-*naphtol*.	100	grammes.
Eau.	100	—
Soude cautique à 38° B. . . .	100	—
	300	grammes.

Après impression, sécher, vaporiser 3 à 4 minutes à 101° C., passer en solution de bichromate et savonner.

La présence de β-naphtol dans la couleur exerce sur celle-ci une action conservatrice.

Dans certains cas, le β-naphtol facilite la dissolution du colorant. C'est ce que nous avons constaté avec les colorants au soufre difficilement solubles, tels que les jaunes.

Rapport sur les deux plis cachetés de MM. Aubert et Goubyrin, par M. **A. MUSCULUS**.

Vous avez bien voulu me charger d'examiner les plis cachetés de MM. Aubert et Goubyrin.

Le princi e du procédé mentionné dans les deux plis consiste à ajouter du β-naphtol aux couleurs sulfines et en général aux couleurs nécessitant pour leur fixation un réducteur et un alcali.

J'ai répété les essais faits par ces messieurs et obtenu les mêmes résultats.

L'action favorable du β-naphtol pour la fixation des couleurs au soufre, indigo ou indanthrènes sur coton, a été observée il y a quelques années déjà dans plusieurs fabriques qui avaient imprimé ces couleurs sur tissu mordancé au β-naphtol pour obtenir simultanément du rouge avec de la paranitraniline diazotée. J'ai trouvé également dans un livre d'essais de la manufacture Kœchlin, Baumgartner et Cie, à Lœrrach, une recette de couleur d'impression de brun thiogène avec addition de β-naphtol, à la date du 20 mars 1907, mais en fait de publications il n'y a que le brevet de la Badische Anilin- und Soda-Fabrik (brevet français 383533 du 31 octobre 1907-11 mars 1908 et Deutsche Patentanmeldung B 47855 Kl 8n, 8 octobre 1907). Comme le premier pli de MM. Aubert et Goubyrin a été déposé le 16 septembre 1907, c'est à eux que revient la priorité du procédé, et je vous propose, Messieurs, l'impression de leur travail dans le Bulletin, suivi du présent rapport.

III. — **ENLUMINAGES ROUGES SUR COULEURS DIRECTES (destinées à être développées en diazo-paranitraniline)**, par M. **A. STIEGLER** (*Bul. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909, p. 478. — Pli cacheté du 24 sept. 1909).

Jusqu'à présent, le rongeant à l'hydrosulfite n'a été imprimé sur tissu mercerisé teint avec couleurs directes, destinées à être développées en diazo-paranitraniline, qu'après passage en diazo.

Si l'on imprime le rongeant à l'hydrosulfite avec addition de β-naphtolate de soude en quantité suffisante avant le passage en diazo-paranitraniline, ce dernier a comme résultat :

1° Fixation du colorant direct.

2° Formation du rouge aux endroits enlevés.

Méthode d'opération :

1° On teint au jigger le tissu mercerisé, comme d'habitude, avec couleur directe 1,50 à 5 p. 100 selon la nuance que l'on désire, tout en ajoutant 5 grammes de sulfate de soude et 1 gramme de carbonate de soude par litre de flotte, puis on lave à l'eau froide et on sèche.

2° On imprime la couleur suivante :

80 gr.	β-naphtol
80 —	soude caustique à 40° B.
140 —	eau
150 —	hydrosulfite NF conc. (B. A. S. F.)
550 —	solution de gomme 1 : 1
1.000 gr.	

on vaporise 2 à 3 minutes à 102-105° C.

3° On passe le tissu ensuite au jigger deux fois en diazo de paranitraniline, contenant 10 grammes de paranitraniline par litre de bain, puis on savonne.

Les échantillons qui accompagnent cette note (1) et qui ont été faits à la manufacture de coton C. Scheibler, à Lodz, ont été teints : le bleu avec Diaminbengalblau Casella, le vert avec Naphtamingrün F. E. de Kalle.

Rapport sur le pli cacheté de M. A. Stiegler, par M. **H. SCHMID**.

Messieurs,

La copulation sur la fibre de certaines matières colorantes directes, diamines et autres, avec le diazo-paranitrobenzol, effectuée dans le but d'obtenir d'autres teintes avec de nouvelles qualités de solidité, a été utilisée par l'inventeur pour réaliser sur les fonds copulés des enlevages rouges vifs.

A cet effet, il imprime sur la teinte directe la couleur d'enlevage usuelle à la rongalite, additionnée, cette fois-ci, de β-naphtol, il vaporise pour ronger en blanc et il passe en diazo de paranitraniline pour former le rouge et développer le fond.

J'ai répété cet essai et ai trouvé confirmé le résultat obtenu par l'auteur, qui, du reste, a employé son procédé pour créer un joli article double face, imitant le tissé en couleur (voir échantillons).

Une antériorité au procédé de M. Stiegler n'a pas pu être établie.

Cependant, une note a été publiée sur le même sujet par MM. Krasuski et Poplawski dans Buntrock, *Zeitschrift für Farbenindustrie*, 1909, mais la date, 15 octobre, en est postérieure à celle du pli cacheté qui a été déposé le 24 septembre. Il est vrai que les auteurs polonais mentionnent dans leur publication le dépôt d'un brevet allemand sous le chiffre K 42288; mais la date de dépôt n'est pas indiquée et le brevet n'a pas encore été exposé.

Il me semble, en conséquence, que la priorité de l'innovation en question est à attribuer à M. Stiegler, et je vous propose, Messieurs, d'insérer dans le Bulletin son travail, suivi du présent rapport.

Post-scriptum. — Depuis la lecture de ce rapport,

(1) Les échantillons joints au pli ont été déposés aux archives.

(1) Ces échantillons ont été déposés aux archives.

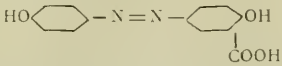
une polémique s'est engagée dans le journal de *Buntrock* (1909, p. 384; 1910, pp. 15 et 30) entre MM. Krasuski et Poplawski, d'un côté, et M. Stiegler, de l'autre. Il en ressort que le brevet en question a été déposé le 30 septembre 1909, donc postérieurement au pli cacheté.

La Société industrielle ayant pour principe, selon ses traditions, de ne juger des priorités que sur pièces reconnues authentiques, publications, plis cachetés et brevets, ne saurait prendre parti dans cette discussion.

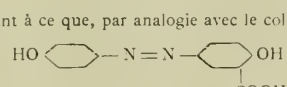
III. — **COLORANTS TÉTRAZOÏQUES (Réaction permettant d'obtenir une série de — des plus variés, dérivés de la para et de la *m*-nitraniline)**, par M. **R. LEPETIT**, et **Rapport de M. NOELTING** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1909, p. 481).

Ce pli cacheté étant très détaillé et trop long pour être intégralement reproduit dans nos Bulletins, j'ai fait, d'accord avec l'auteur, un résumé qui en renferme les parties essentielles.

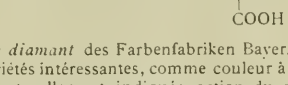
L'auteur s'était proposé de préparer le colorant



s'attendant à ce que, par analogie avec le colorant

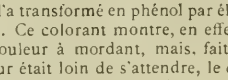


la *flavine diamant* des Farbenfabriken Bayer, il aurait des propriétés intéressantes, comme couleur à mordant. La voie naturellement indiquée, action du paraminophénol diazoté sur l'acide salicylique, ne mène pas au résultat voulu, la copulation ne s'effectuant pas nettement. M. Lepetit a pris alors un autre chemin. Il a préparé



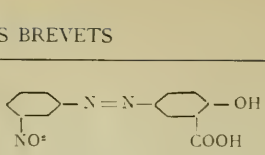
l'a diazoté et l'a transformé en phénol par ébullition avec l'eau acidulée. Ce colorant montre, en effet, de bonnes qualités de couleur à mordant, mais, fait étonnant et auquel l'auteur était loin de s'attendre, le dérivé amidé lui était bien supérieur. Ce dernier, que l'auteur a nommé *para-flavalizarine*, a été obtenu de deux manières différentes :

1° En suivant la méthode générale donnée par M. Nietzki, en 1881 (*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*, 17, 344 et 1350), savoir : diazoter la paraminoacétanilide



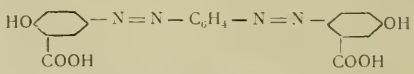
copuler et désacétyler ensuite.

2° En copulant, d'après une réaction préconisée par Meldola (*Berichte*, 18, Referate, 627, 1885), la paranitraniline et réduisant le nitroazo formé, NO^2- $-N=N-X$, par un sulfure alcalin. M. Meldola prenait le sulfure d'ammonium, M. Lepetit emploie le sulfure de sodium, qui est moins cher. L'emploi du sulfure de sodium se trouve indiqué aussi dans le brevet 70885 des Farbwerke Höchst, daté du 10 mars 1892, mais qui n'a été exposé que le 13 avril 1893, c'est-à-dire le jour même du dépôt du pli de M. Lepetit. Le second procédé est beaucoup plus pratique et plus économique que le premier. M. Lepetit l'a appliqué aussi à la réduction du jaune d'alizarine GG.

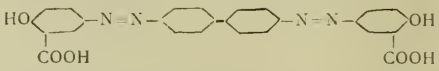


et il a obtenu ainsi une *méta-flavalizarine*, qui ne présentait pas d'intérêt pratique.

Rediazotée et copulée avec une seconde molécule d'acide salicylique, la para-flavalizarine donne un colorant jaune direct



analogue à la chrysamine, teignant donc directement le coton sans mordant



mais de nuance plus orangée.

Le dérivé correspondant de la méta-flavalizarine n'a, par contre, aucune affinité pour le coton non mordancé. Les flavalizarines se laissent aussi diazoter et copuler sur la fibre.

L'auteur a étendu la réaction encore et a copulé la paranitraniline diazotée aux dérivés suivants :

Acide β-oxynaphtoïque p. de f. de 216°.
Acide α-naphtol-2-sulfonique.
Acide β-naphtylamine-sulfonique F.
Acide β-naphtylamine-sulfonique de Brœnner.
Acide α-naphtylamine-sulfonique 1.4 (naphtionique).

Les produits nitrés se laissent réduire de la même façon et, par une diazotation nouvelle et copulation, donnent une variété considérable de colorants nouveaux, qui tous teignent le coton directement, comme les dérivés analogues de la benzidine.

Certains de ces colorants se trouvent déjà décrits dans des brevets antérieurs au dépôt de ce pli, par exemple dans celui de la Badische Anilin- und Soda-Fabrik, n° 42011, du 12 février 1887, mais ils avaient été obtenus par le procédé général n° 1.

M. Meldola n'avait appliqué la méthode de réduction des dérivés nitrés qu'à des azoïques insolubles : il n'avait en vue que des résultats d'intérêt théorique. M. Lepetit a entrevu qu'il y avait là un procédé industriel d'intérêt général, et c'est à ce point de vue que son pli mérite d'être publié, au moins en résumé, pour fixer la date de son invention.

III. — **COLORANTS POUR CUVE (prix relatif et usage)**, par M. **WALTER F. A. ERMEN** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 56, 1910).

Les colorants pour cuve sont en général d'excellents colorants, qui donnent des teintes très solides et très belles; malheureusement ils sont souvent beaucoup plus coûteux que d'autres colorants de même teinte.

Ainsi, la production d'un gris clair revient à 6 fr. 25 par 100 livres de tissus au moyen d'un noir sulfuré, tandis que l'emploi du vert indanthrène revient à 1 fr. 25 et celui du gris ciba à 3 fr. 75, pour l'obtention de la même teinte. C'est là naturellement un cas tout à fait exceptionnel, mais on peut dire que d'une manière générale le prix des colorants pour cuve est trop élevé pour la teinture du coton; on peut d'ailleurs s'en rendre compte par les aperçus suivants :

Les jaunes coûtent de 1 fr. 875 à 60 fr. 75 par 100 livres de tissu.

Les orangés, de 1 fr. 875 à 50 francs par 100 livres de tissu

Les roses, de 3 fr. 75 à 27 fr. 50 par 100 livres de tissu.

Les rouges sont plus coûteux encore, les teintes riches reviennent de 31 fr. 25 à 250 francs par 100 livres de tissu, et cependant ne peuvent être comparées pour la richesse et le brillant à la benzopurpurine 4 B ou au rouge turc.

Les violets coûtent de 5 fr. 625 à 22 fr. 50 pour des teintes peu riches, et atteignent le prix de 50 francs pour les tons du violet de méthyle.

Parmi les bleus, un bon bleu marine revient à 50 francs, un bleu verdâtre (*bleu algol* 3 G) ne coûte que 16 fr. 875, tandis que les autres bleus coûtent jusqu'à 45 francs et plus; les bleus verts ne peuvent s'obtenir à moins de 25 francs, les verts-feuille coûtent au moins 37 fr. 50.

Les prix qui précèdent ont été calculés d'après la préparation du bain primitif.

La majeure partie des couleurs à l'hydrosulfite sont vendues en pâtes à 20 p. 100. Elles sont rendues solubles au moyen d'une solution alcaline d'hydrosulfite, et la solution est additionnée de la quantité d'eau nécessaire à la température de 60°, cette eau étant dans certains cas chargée de sulfate de soude. Le tissu est passé dans cette solution pendant une demi-heure environ, en ayant soin de l'exposer le moins possible à l'air; quand la teinture est terminée, on abandonne à l'air pour réoxyder la matière colorante, et finalement on développe avec un bain de savon. La solidité est éprouvée par traitement à l'acide sulfurique dilué ou par une solution de chlorure de chaux à 1°; quelques couleurs sont détruites par ces réactifs.

Lorsqu'on teint avec une seule couleur, il est préférable d'opérer ainsi : la quantité de colorant nécessaire est mélangée avec son propre poids de lessive de soude caustique à 70° Tw., puis additionnée d'un poids égal d'hydrosulfite en poudre. Quand le mélange est achevé, on ajoute de l'eau chaude pour dissoudre le tout, puis on verse la solution dans le bain de teinture. Ce mode opératoire donne également de très bons résultats pour la teinture avec des mélanges de divers colorants. Quand on dissout les matières colorantes en poudre, les proportions doivent être 5 fois plus grandes.

Les proportions de soude caustique et d'hydrosulfite ne doivent jamais être inférieures à une livre pour 454 litres du bain de teinture. Durant la teinture la liqueur doit rester claire; si elle se trouble, il suffit d'ajouter un peu d'hydrosulfite ou de soude pour la rendre limpide à nouveau.

Les tissus mercerisés ou non mercerisés prennent des teintes absolument identiques à la teinture.

Dans la teinture avec mélanges, il est souvent très difficile de réaliser la même teinte dans des opérations successives. Il est absolument indispensable d'opérer dans les mêmes conditions et bien se garder d'ajouter d'autres substances : ainsi la teinte donnée par un mélange de jaune et de bleu est modifiée par l'addition de 57 centilitres d'une huile soluble au bain de teinture d'un volume de 900 litres environ.

P. CARRÉ.

IV. — FIBRES TEXTILES

§ A. — *Naturelles*

IV. — **FIBRE TEXTILE. Le Zapupe.** — Parmi les différentes sortes d'agave qui croissent sur le territoire de la République mexicaine, une de celles destinées à prendre une importance très grande, dans l'agriculture de ce pays, est le « zapupe », plante textile dont on a entrepris la culture rationnelle, depuis 1905 seulement.

Cette plante était connue des indigènes, à la fin de l'époque précolombienne, mais très peu utilisée. Durant l'époque coloniale, la fibre de « zapupe » était employée, sur une petite échelle, pour la fabrication des sacs et cordages. C'est seulement au cours de ces dernières années qu'on reconnut son excellente qualité pour l'industrie textile, dont elle pourra constituer une des matières premières des plus importantes.

Terrains de culture. — Les terrains adaptés à la culture du « zapupe » sont ceux de climat chaud et humide, comme il s'en trouve dans les États de Vera-Cruz et de Tamaulipas, où ces plantes sont, pour le moment, exclusivement cultivées.

On pourrait certainement en étendre la culture à tous les terrains situés sur la zone tropicale, bien irrigués et recevant des pluies assez fréquentes, qui environnent le versant de l'Atlantique et celui du Pacifique, ou sur le plateau du Mexique, mais autant que la plante résisterait bien à une sécheresse prolongée.

C'est pourquoi nous supposons qu'elle pourrait très bien prospérer dans certaines partie de la colonie d'Erythrée et, à plus forte raison, dans le Benadir, dans les terrains irrigués par le Giuba et l'Uebi Scebeli.

La superficie plantée en « zapupe » atteint à ce jour seulement 5.000 acres environ. Il est assurément à prévoir qu'elle prendra ultérieurement une plus grande extension, qui permettra à cette fibre de rivaliser, dans un temps rapproché, avec les autres plantes textiles, tel l'*henequen*, autre agave, qui, comme on sait, constitue la ressource et fait la prospérité de la péninsule du Yucatan.

La fibre de « zapupe ». — Un premier et notable avantage que présente la culture du « zapupe » sur celle des autres plantes textiles est la rapidité avec laquelle elle croît et qui permet l'exploitation de la fibre, trois années seulement après la plantation.

La fibre, qui s'extrait des feuilles, est fine, blanche, brillante, soyeuse, facile à tisser, et par suite considérée par ses qualités comme supérieure aux autres fibres textiles similaires du Mexique.

Et, en raison même de son excellente qualité, cette fibre a été l'objet d'une demande, de la part des industriels nord-américains, qu'à certains moments elle fut cotée, sur le marché de New-York, à un prix un peu supérieur au henequen.

On compte de nombreuses variétés de « zapupe », mais la plus connue des cultivateurs est celle dénommée : « tepezintla », qui produit de 100 à 120 feuilles par année (parfois jusqu'à 150), d'où, comme il a été dit plus haut, on tire la fibre. La variété dite « tantoyuca » produit seulement de 80 à 90 feuilles, mais qui, en compensation, sont plus longues que celles de toutes les autres variétés. Une autre sorte de « zapupe » est celle appelée : « Vincent », récemment introduite dans l'île de Juana Ramirez (Océan pacifique), qui promet de devenir la meilleure, en raison du rendement qu'elle donne et de la qualité de sa fibre.

Procédés de culture. — Le sol, pour la culture du « zapupe », doit être léger, perméable, bien irrigué, soigneusement nivelé et travaillé. On peut effectuer la plantation à une époque quelconque de l'année, si on a soin de la faire avant ou aussitôt après la saison des pluies, de manière à éviter que les mauvaises herbes ne retardent pas le développement de la plante. Celle-ci a besoin de beaucoup de soleil, et il est préférable de choisir des terrains privés d'arbres et d'arbustes.

L'irrigation, pour obtenir un bon produit devra être soigneusement faite, particulièrement au début,

Sans pouvoir établir à cet égard une règle précise, il est nécessaire de laisser à la plante un espace suffisant pour lui permettre de se développer en toute liberté : on peut estimer à environ un mètre carré la superficie nécessaire à chacune ; la moyenne est de mille plantes par acre, soit 2.200 à l'hectare.

Le « zapupe » étant une plante vigoureuse et résistante, une fois le terrain préparé, elle n'a pas besoin d'autres soins, car elle est exempte des maladies parasitaires auxquelles sont sujettes les autres plantes. Outre sa structure épineuse, lorsqu'il a atteint un certain développement, il se trouve de ce fait garanti contre les dommages que peuvent causer les animaux, épargnant ainsi les dépenses de surveillance qui, particulièrement dans les pays neufs, sont généralement élevées.

La reproduction est d'autant plus facile que chaque plante, à l'état adulte, produit, chaque année, par ses racines six ou sept rejetons que l'on peut tailler et transplanter dans un champ ou en pépinière. La plante finit sa vie en produisant une fleur, qui donne de 1.000 à 2.500 graines : récoltées, elles peuvent être utilisées pour la reproduction de la plante.

La durée de la plante, donnant chaque année le nombre de feuilles indiqué plus haut, est d'environ dix ans.

La récolte se fait généralement chaque trimestre, en ayant soin de tailler les feuilles à la base du pédoncule, une taille mal faite peut produire la mort de la plante.

Utilisation de la fibre. — Aux feuilles ainsi récoltées, on enlève les épines, ensuite on les défibre au moyen d'un appareil mécanique, donnant un rendement de 20.000 feuilles à l'heure. La fibre ainsi obtenue est séchée au soleil et emballée.

On fabrique avec la fibre de « zapupe » de solides cordages, qui offrent l'avantage de ne pas subir de modifications par suite de l'humidité ou d'autres variations climatériques.

Enfin les fibres se divisent en une centaine de fils, dont la transparence et la souplesse laissent supposer qu'ils pourraient être utilisés comme succédané de la soie. La production, limitée jusqu'à ce jour, n'a pas permis de faire des expériences dans ce sens, et il reste encore à examiner dans quelle mesure ce serait possible.

Frais et profits. — Les frais ne sont pas importants. Au Mexique, le terrain propre à la culture du « zapupe » coûte de 10 à 100 francs l'acre, selon la qualité et la situation par rapport aux chemins de fer et aux ports. Les dépenses pour le nettoyage et l'aménagement du sol s'élèvent de 25 à 75 francs l'acre, les jeunes plants valent de 15 à 50 francs le cent, selon leur âge. Le rendement est de 2 1/2 à 3 tonnes de fibres par an et par acre, et comme celle-ci se vend environ 700 francs la tonne, il en résulte un bénéfice net, annuel, de 570 francs l'acre, soit 1.650 francs à l'hectare. (*Bollettino del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio*, d'Italie.

§ B. — *Artificielles.*

IV. — **SOIE ARTIFICIELLE**, par **Gaston GRANDGEORGE**. — Cette industrie, relativement nouvelle, dont les débuts avaient été difficiles, a joui, pendant toute l'année 1908, d'une très grande prospérité. L'emploi de ses fils, soie et crin, a été très étendu partout, et la vente en a été facile et rémunératrice. Notre collègue M. Dessal, qui a bien voulu se charger du rapport, en l'absence de M. Remond, empêché, a fourni à la section un travail très complet et intéressant.

Nos trois principales Sociétés pour la fabrication de la soie artificielle ont été très occupées et prospères.

La Fabrique de Besançon (soie de Chardonnet), qui avait produit 300.000 kilogrammes de soie artificielle en 1907, a augmenté sa production en 1908, malgré une grève de deux mois.

La Soie de Givet a également produit beaucoup plus en 1908 que les années précédentes, et elle a réalisé d'importants bénéfices. Le crin artificiel, que cette Société fabrique dans son usine d'Izieux (Loire), a été particulièrement apprécié.

La Soie Viscose a, elle aussi, augmenté sa production. Ses soies artificielles ouvrées sont très estimées.

D'une façon générale, on peut dire que l'industrie de la soie artificielle en France a bien réussi les différents genres de fil et de crin. Mais il est regrettable de voir que cette industrie a pris dans certains pays étrangers plus de développement que chez nous.

C'est ainsi que la fabrique de Tubize, en Belgique, a produit près de 600.000 kilogrammes, chiffre double de la production de notre usine de Besançon. Cette Société, pour augmenter ses débouchés, a créé des filiales pour la fabrication des broderies et des tissus d'ameublement. Elle a fondé une fabrique de soie artificielle en Russie.

De même la Vereinigte Künstseide Fabriken, de Francfort-sur-le-Mein, a une production très considérable, ainsi que la Vereinigte Glanz Stoff fabriken, d'Elberfeld.

Enfin la fabrique hongroise de Sarvar semble avoir pris un grand développement.

Toutes ces Sociétés ont été prospères en 1908 et la saison de 1909 promettait de leur être également favorable.

C'est que cette matière, par suite des améliorations obtenues aussi bien dans la fabrication du fil que dans la teinture, se prête aujourd'hui à des usages très variés. C'est ainsi qu'elle est employée à Saint-Étienne, dans les titres fins, pour la fabrication des rubans brillants et légers ; à Lyon, pour celle des mousselines en crin et soie artificiels, tissées en écru pour être teintes en pièces ; à Caudry, au Puy, à Calais, pour certaines dentelles et guipures ; à Saint-Chamond surtout, où il a été absorbé en 1908 plus de 150.000 kilogrammes de soie et crin artificiels, pour galons, lacets, tresses et passementeries diverses. Enfin la soie floche artificielle a trouvé cette année un débouché important dans la broderie destinée à l'ornement des vêtements de femme.

Notre commerce extérieur reflète l'animation qui n'a cessé de régner dans cette industrie pendant toute l'année, au moins en ce qui concerne les tissus en soie artificielle.

Importation et exportation des tissus en soie artificielle.

	Importation.	Exportation.
	—	—
	kilogr.	kilogr.
1908.	90.100	76.700
1907.	82.500	21.400
1906.	67.000	38.800

Quant aux fils de soie artificielle, l'importation en est nulle et l'exportation ne se développe pas. Elle a été de 63.700 kilogrammes en 1908, contre 40.800 kilogrammes en 1907, mais elle était de 140.800 kilogrammes en 1904 et de 104.600 kilogrammes en 1905. L'exportation comme l'importation de ces fils sont gênées dans leur développement par les engagements réciproques entre fabricants français et étrangers exploitant les mêmes brevets.

Nous venons d'étudier les faits relatifs à la production et au commerce des soies de tous genres, il nous reste à parler de la production des étoffes et des rubans de soie.

IV. — **CELLULOSE (obtenue avec les déchets de diverses industries)**, par MM. **R. LHUILLIER** et **L. MAURICE** (B. F. 406584). — Les déchets employés sont particulièrement ceux des sucres. On les désagrège par un dépouillissage, et on les blanchit avec un hypochlorite pour épurer la cellulose et l'avoir aussi pure que possible. Il est possible alors dans cet état de l'employer pour la fabrication des diverses soies artificielles.

V. — BLANCHIMENT

V. — **SOUPLES (Blanchiment simplifié)**, par M. **E. RISTENPART** (*Farb.Zeit.*, t. **20**, p. 313, 1909).

Sous le nom de « *souples* » l'auteur désigne les soies dont l'enveloppe ou séricine n'est pas éliminée par cuisson avec une lessive de savon, mais devient seulement molle et élastique par l'action de l'eau chaude. Afin d'augmenter l'action dissolvante de l'eau, on lui ajoute certains acides, comme l'acide tartrique, l'acide sulfureux, ou simplement l'acide sulfurique en faible proportion (0,2 p. 100 environ), et l'on fait agir cette solution à la température de 50-55°. Pour le blanchiment de la soie milanaise jaune, on procède ordinairement de la façon suivante.

La soie est plongée pendant une heure et demie dans un bain de savon à 30 p. 100, à la température de 35°, puis essorée, et abandonnée une nuit dans la chambre à soufre ; le jour suivant on lave en deux eaux, puis l'abandonne de nouveau une nuit dans la chambre à soufre, le lendemain on fait encore deux lavages à l'eau. Après ce traitement la soie augmente de 0,3 p. 100 environ de son poids, par suite de la précipitation d'acides gras. On la plonge alors dans une solution d'ammoniaque à 10 p. 100, à 25°, puis dans un bain de savon à 40 p. 100 à 35° pendant une à deux heures. A ce moment la soie a subi une perte de poids de 1,2 p. 100. On l'introduit dans le bain de blanchiment, qui renferme une quantité de l'agent de blanchiment égale à 10 p. 100 du poids de la soie. Avant l'addition de l'agent de l'agent de blanchiment, on acidule le bain par 4 p. 100 d'acide chlorhydrique. Après avoir été plongée à sept reprises dans le bain, la soie est en général suffisamment blanchie; on la lave rapidement dans trois eaux et on la traite par un bain à la température de 30°, en se servant du bain ci-dessus à 40 p. 100 déjà utilisé, mais additionné de 10 p. 100 de savon frais. On passe ensuite dans la chambre à soufre ; le jour suivant on assouplit avec une solution d'acide tartrique, à 55°, puis on lave dans deux eaux. La soie a alors perdu 2,4 p. 100 de son poids. Pour obtenir un blanc tout à fait pur, on traite encore par un bain d'ammoniaque à 10 p. 100 à 28°, on passe pour la quatrième fois dans la chambre à soufre et on termine par deux lavages à l'eau.

L'agent de blanchiment employé dans ce traitement est généralement tenu secret par les teinturiers, et dans la littérature on trouve sur ce sujet les indications les plus diverses.

Dans un procédé, on se sert, comme agent de blanchiment, d'une eau régale, préparée avec une partie d'acide azotique et cinq parties d'acide chlorhydrique maintenue 4 à 5 jours à 25°, puis diluée à 3° B. Dans ce cas le principe actif doit être constitué par le chlorure de nitrosyle NOCl.

Un autre procédé, découvert par Guinon et Marnas, il y a 50 ans, repose sur l'emploi de l'acide nitrosylsulfurique à 70° B. qui est utilisé sous la forme d'une solution à 1 p. 100. Cet acide nitrosylsulfurique se prépare dans les teintureries en traitant l'acide sulfurique à 66° B. par les vapeurs nitreuses obtenues elles-mêmes par l'action de 6 litres d'acide azotique à 36° B. sur 600 grammes d'amidon. Cette préparation est longue et même dangereuse s'il s'échappe des vapeurs nitreuses.

Comme, au contact de l'eau, l'acide nitrosylsulfurique est décomposé avec mise en liberté d'acide azoteux suivant l'équation

$$SO^2(OH)(ONO) + H^2O = SO^4H^2 + NO^2H$$

on pouvait penser que le blanchiment pourrait aussi être réalisé au moyen d'une solution d'acide azoteux équivalente à la précédente et préparée de façon plus simple. L'expérience est venue confirmer ces prévisions théoriques.

D'après ce nouveau procédé, 40 kilogrammes de soie sont traités par un bain préparé avec 110 centimètres cubes d'une solution de nitrite de sodium à 34° B., que l'on acidule ensuite avec 5 litres d'acide sulfurique à 66° B.

La difficulté consistait à déterminer la fin du blanchiment et à ne pas laisser trop longtemps la soie au contact de l'acide azoteux. Ici encore la théorie est venue en aide à la pratique.

Il est probable que la destruction de la matière colorante jaune de la soie résulte d'une diazotation par l'acide azoteux. Or, on sait combien la fibroïne est sensible à l'action de l'acide azoteux; il suffit en effet d'un milligramme au litre pour produire une coloration stable (RISTENPART, *Zeit. f. Farb. Ind.*, p. 95, 1907).

L'action de l'acide azoteux doit porter sur la séricine, mais laisser la fibroïne intacte. La fin de cette action se reconnaît à ce que, pendant le blanchiment, la couleur jaune de la séricine devient d'un gris clair verdâtre pour passer au jaune brunâtre quand l'attaque est terminée. Lorsque ce changement de coloration se produit, il faut immédiatement retirer la soie du bain de blanchiment.

P. CARRÉ.

VI. — MORDANÇAGE

VI. — **TANNIN (Influence de diverses conditions sur la fixation par l'émétique du — sur les tissus de coton)**, par M. **A. SANIN** (*Zeit. f. Farben Ind.*, t. **9**, p. 49, 1910).

On sait que l'imprégnation des tissus se fait surtout aujourd'hui dans les appareils de Klotz et que ces tissus ne restent plongés que quelques secondes dans la solution de Klotz. Ce procédé présente l'avantage d'un travail rapide, mais on peut se demander s'il ne serait pas plus économique d'opérer d'une façon plus lente et plus rationnelle. C'est pour fixer ce point que l'auteur examine l'influence du temps, de la concentration des solutions d'émétique et de l'addition du sel marin sur la quantité de tannin fixée par les tissus de coton.

1° *Influence du temps.* — Des bandes de coton, préparées à la manière habituelle, ont été plongées une demi-heure dans une solution de tannin à 10 grammes par litre, puis dans une solution d'émétique à 5 grammes par litre pendant des temps variables. On constate ainsi que la fixation maximum se produit au bout de 40 minutes, à la température ordinaire, il ne reste alors que 6,8 p. 100 de tannin non fixé; si l'on prolonge le temps d'immersion, on trouve que la proportion de tannin non fixé augmente, pour atteindre la proportion sensiblement constante de 15 p. 100.

2° *Influence de la concentration des solutions d'émétique.* — Si dans l'expérience précédente on opère avec des solutions d'émétique de diverses concentrations, on constate que la quantité de tannin non fixé est d'autant plus grande que la dilution de la solution d'émétique est plus grande. Ainsi les quantités de tannin non fixé sont : de 36,92 p. 100 pour une solution à 0 gr. 5 par litre d'émétique, 22,73 p. 100 pour une solution à 1 gramme par litre, de 10,83 p. 100 pour des solutions à 3 grammes par litre, de 6,7 p. 100 pour des solutions à 4 grammes par litre et de 2 p. 100 seulement pour des solutions à 5 grammes par litre.

3° *Influence du chlorure de sodium.* — La présence du chlorure de sodium favorise la fixation du tannin. L'auteur recommande une addition de 50 grammes par litre.

On pourra donc, en tenant compte des considérations précédentes réduire au minimum les pertes de tannin.

On sait aussi que la teinture est plus solide au lavage lorsque le traitement du tissu est effectué à chaud, que lorsqu'il est effectué à froid. L'auteur trouve que la température la plus favorable pour l'absorption du tannin est de 60°. P. CARRÉ.

VI. — **TANNIN (Composition des sels d'antimoine formés avec le — sur les tissus traités au tannin et à l'émétique)**, par M. **A. SANIN** (*Zeit. f. Farben Ind.*, t. **1**, p. 17, 1910).

On a donné, pour le mordançage au tannin et à l'émétique, de nombreuses recettes. Ainsi, l' « Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation » emploie 1,5 à 2 p. 100 de tannin et 3 à 5 p. 100 d'émétique du poids du tissu : Kestesz recommande 4 à 6 p. 100 de tannin, 2,5 à 3 p. 100 d'émétique, et 0,5 à 1 p. 100 de carbonate de soude; Herzfeld conseille 2 à 3 p. 100 de tannin et 2 à 4 p. 100 d'émétique ; d'après Ganswindts (Die Gerbstoffe als Beizen), on doit employer 4 parties de tannin pour 1 partie d'émétique. Falke (*Farber Zeit.*, p. 226, 1892-93) conclut de ses recherches que, pour des proportions de 3, 4, 5, et 6 p. 100 de tannin, il faut ajouter 0,6, 0,7, 0,8 et 0,9 à 1 p. 100 d'émétique. En présence de ces résultats divergents, il était donc intéressant de déterminer la composition chimique de la substance qui prend naissance dans le mordançage au tannin et à l'émétique. Les recherches de l'auteur montrent que le sel formé sur le tissu par le tannin et l'émétique répond à la composition :

$$(C^{14}H^{9}O^{9})^{2}\,SbOH$$

Ce résultat est en accord avec les proportions recommandées par Falke.

P. CARRÉ.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 7 AVRIL 1910[1]

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ A. — *Minéraux.*

Procédé pour stabiliser des peroxydes [*L. Sarason*] (B. F. 409108, 4 nov. 1909).

On ajoute du pyrophosphate de soude aux peroxydes.

Générateur d'ozone [*Sanitas Ozon*] (B. F. 409461, 20 nov. 1909-23 avril 1910).

Procédé de fabrication de l'étain en poudre et des oxydes d'étain [*H. Gouthière et Cie*] (B. F. 409485, 18 fév. 1910-23 avril 1910).

Procédé pour éliminer des gaz, l'oxyde de carbone en le remplaçant simultanément parde l'hydrogène [*Chem. fab. Griesheim Elektron*] (B. F. 409506, 22 nov. 1909-25 avril 1910.

Procédé pour la fabrication de carbonates d'alcalis [*J. Riedel Akt. Gesel.*] (B. F. 409513, 23 nov. 1909-25 avril 1910).

Procédé de fabrication du sulfite de soude et sa séparation à chaud, et consécutivement fabrication du sel ammoniac et sa séparation à froid [*F. Duvieusart*] (B. F. 409524, 23 nov. 1909-25 avril 1910).

Procédé de fusion des matières solides, respectivement de raffinage de substances liquides [*O. Thiel*] (B. F. 409573, 24 nov. 1909-26 avril 1910).

Procédé de fabrication de plomb en poudre et des oxydes de plomb, litharge et minium [*H. Gouthière et Cie*] (B. F. 409157, 9 février 1909-15 avril 1910).

Procédé de fabrication de composés gazeux [*A. Vergé*] (B. F. 409194, 11 fév. 1909-15 avril 1910).

Perfectionnements dans la fabrication de sulfate de cuivre et autres sulfates métalliques [*H. E. Dolphin*] (B. F. 409280, 30 oct. 1909-18 avril 1910).

Procédé pour la préparation des oxydes d'azote au moyen de combustions par explosions [*F. Häusser*] (B. F. 409758, 29 nov. 1909-30 avril 1910).

Procédé de préparation de magnésite sous forme de pâte ou de poudre impalpable et de magnésite calcinée préparée au moyen de celle-ci [*J. Leese*] (B. F. 409809, du 30 nov. 1909-2 mai 1910).

Perfectionnements apportés à la fabrication du minium [*W. Eckford et Walkers Parker et Cy*] (B. F. 409880, 2 déc. 1909-3 mai 1910).

Procédé pour transformer le plomb métallique en oxyde de plomb litharge [*Bergmann, Simons et Lindgens Sohne*] (B. F. 409944, du 4 déc. 1909-6 mai 1910).

Procédé et dispositifs de fabrication industrielle et continue de l'oxygène ou autres gaz [*F. Mangiameli*] (B. F. 409962, 3 mars 1909-7 mai 1910).

Transformateur à précipité pour le traitement des minerais de zinc pauvres en vue de la précipitation continue du sulfate de baryum en carbonate et de la production consécutive d'hydrogène sulfuré servant à préparer

(1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres-coupons internationaux.

ultérieurement de l'acide sulfureux [*G. Dantin*] (B. F. 409972, 16 oct. 1909-7 mai 1910).

Procédé général de fabrication de la soude et de sels au moyen de silicate de soude [*L. P. Basset*] (B. F. 410038, 4 mars 1909-9 mai 1910).

Perfectionnement à la fabrication du chlorure cuivreux et de l'oxychlorure de cuivre [*Stè Éts Eycken et Leroy*] (B. F. 410137, 8 déc. 1909-12 mai 1910).

Appareil destiné à la fabrication du sulfate d'ammoniaque ou de produits analogues [*Société d'éclairage, chauffage et force motrice*] (B. F. 410150, du 8 déc. 1909-12 mai 1910).

§ B. — *Organiques.*

Procédé pour produire la *m*-nitrobenzaldéhyde à côté de l'*o*-aminobenzaldéhyde [*F. Bayer*] (B. F. 408184, du 22 octobre 1909-21 mars 1910).

Le mélange d'*o* et de *m*-nitrobenzaldéhyde est réduit à l'ébullition, par l'hydrosulfite de sodium. Après refroidissement, on traite à 50° C., par l'acide chlorhydrique. Par refroidissement, l'*o*-aminobenzaldehyde cristallise à l'état d'anhydride.

Procédé pour la décoloration d'extraits tannants [*Deutsche versuchsanstalt für Lederindustrie et H. Arnoldi*] (B. F. 406362, du 21 août 1909-28 janvier 1910). (Analysé p. 180.)

Transformation des acétyl dérivés des iminopyrimidines alkylées en acides alkylbarbituriques correspondants [*Chem. Fab. auf Actien v. Schering*] (B. F. 409224, 27 sept. 1909-16 avril 1910).

Procédé de préparation d'acétyl dérivés d'iminopyrimidines alkylées [*Chem. Fabrick auf Actien v. Schering*] (B. F. 409223, 2 sept. 1909-16 avril 1910).

Procédé de production de l'acide β-méthyladipique [*F. Bayer*] (B. F. 409083, du 15 nov. 1909-12 avril 1910).

On oxyde, par l'acide nitrique, le permanganate, etc., le *p*-méthylcyclohexanol ou hexanone.

Procédé pour la production de cétone-alcools et de méthylène-cétones et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 409403, 19 nov. 1909-22 avril 1910).

On traite les cétones par la formaldéhyde, puis on déshydrate.

Procédé pour la production de la β-méthyl tétraméthylènediamine [*F. Bayer*] (B. F. 409404, du 19 nov. 1909-22 avril 1910).

On traite la diamine de l'acide β-méthylapidique par une solution d'halogène dans les lessives alcalines.

CAMPHRE. — **Procédé de préparation des éthers de bomyle, d'isobomyle, de terpényle et de fenchyle par l'action des acides propionique ou butyrique sur les terpènes ou des corps en renfermant** [*Société le Camphre*] (B. F. 408106, 15 janvier 1909-18 mars 1910).

Dispositif pourvoyeur de papier pour appareils de nitrification pour la fabrication de nitrocellulose [*Sehwig et Lange* (B. F. 409220, du 17 sept. 1909-16 avril 1910).

III. — **MATIÈRES COLORANTES**

§ 1. — *Minérales.*

Perfectionnement à la fabrication des bleus d'outre-mer [*F. Bellet*] (B. F. 407089, du 21 décembre 1908-18 février 1910). (Analysé p. 181.)

Procédé pour cuire l'outremer dans des cornues fermées par des couvercles [*R. Rehkop*] (B. F. 410055, du 6 déc. 1909-10 mai 1910).

§ B. — *Organiques artificielles.*

AZOÏQUES. — **Procédé pour la production de nouveaux colorants directs pour coton et les produits qui en résultent** [*F. Bayer*] (B. F. 408183, du 22 octobre-21 mars 1910).

Condensation, avec des amines aromatiques, du jaune soleil. L'azoxystilbène disulfonique avec l'aminophénol, on a une couleur teignant directement le coton en jaune, solide à la lumière et au chlore. La *p*-phénétidine fournit une couleur d'une nuance plus verte. La 1-8-naphtylène-4 sulfonique donne un rouge orangé, etc.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 408225, 23 octobre 1909-22 mars 1910).

Condensation des diazo-éthers aminodiphényliques ou homologues avec des pyrazolène sulfoniques. Les colorants formés teignent la laine, en bain acide, en nuance jaune orange, solides au foulon et à la lumière.

Ex. : *o*-aminodiphényl éther + 1 phényl, 3 méthyl, 5 pyrazolone sulfo = colorant jaune.

Procédé de production de colorants trisazoïques teignant directement le coton non mordancé [*Act. Gesell.*] (B. F. 409376, 17 nov. 1909-21 avril 1910).

Ex. 4 nitro 2-naphtylamine 6 sulfo + *m*-amino *p*-crésol methylé + 2-naphtol 4 sulfo ; on réduit ensuite le groupe nitré, par le sulfure de sodium. Le colorant teint directement le coton en bleu clair.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (2me add. 11800, du 22 nov. 1909-4 mai 1910, au B. F. 402546).

Emploi des éthers aminodiphényliques sulfoniques.

Ex. *o*-aminodiphényl éther sulfonique + 1.8. aminonaphtol 4-sulfonique + *p*-chloro *o*-aminodiphényl sulfo. Le colorant teint la laine en noir bleu solide au foulon.

Procédé de production de nouvelles matières colorantes teignant sur mordant et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 410116, du 7 decembre 1909, 12 mai 1910).

Le colorant : 2 aminophénol 4 sulfo + 1.3 dioxyquinoléine, teint la laine sur bain acide en brun jaune virant au rouge par chromatage.

INDIGO. — **Procédé de réduction de l'indigo et de ses congénères** [*Badische*] 2e add. 11640, du 21 octobre 1909-30 mars 1910, au B. F. 348360.

Remplacement du fer métallique par l'oxyde ferreux en quantité théorique en présence d'alcali. Il n'y a pas de perte d'indigo.

INDIGO HALOGÈNE. — **Procédé de fabrication d'indigo pentabromé** [*Meister* 1re add. 11699, du 8 février 1909-15 avril 1910, au B. F. 392638].

On traite l'indigo ou l'indigo halogéné par du brome en présence d'acide sulfurique à 98 p. 100, ou renfermant 15 à 20 p. 100 d'anhydride ou encore en présence d'acide chlorosulfonique. Les indigos penta et hexa halogénés teignent en nuance bleu verdâtre.

Procédé pour la préparation de sulfures d'indigo halogéné [*L. Cassella*] (B. F. 409037, 5 février 1909-11 avril 1910).

On chauffe au-dessus de 160° C. de l'indigo, avec du soufre en suspension dans du nitrobenzol. Les derniers obtenus sont bromés. Les colorants ainsi formés auraient une nuance plus pure que celle de l'indigo, plus verdâtre que celle de l'indigo bromé, et notamment plus solide à la lumière.

Procédé de fabrication d'indigo hexabromé bleu verdâtre [*Meister*] (B. F. 409038, du 5 février 1909-11 avril 1910).

On traite par un excès de brome l'indigo ou ses produits bromés, avec ou sans addition d'acide sulfurique concentré.

Dérivés halogénés de l'indigo [*Badische*] (B. F. 409618, 25 novembre 1909-27 avril 1910).

Le 4-4′ dichlorindigo du B. F. 290207 peut être converti en indigo tri et tétra-halogène, à la température ordinaire, alors que pour les autres dérivés il faut chauffer à 200° C., ce qui amène une destruction partielle de l'indigo.

Les bleus obtenus ont un ton verdâtre éclatant.

Procédé de fabrication de matières colorantes formant cuve [*Meister*] (1re add. 11776, du 15 novembre 1909-4 mai 1910, au B. F. 390484).

Remplacement des diamino thioindigo par les produits obtenus en condensant le 5 ou 6 amino, 3 oxy, 1 thionaphtène avec l'isatine ou ses produits de substitution, ou les anilides de l'isatine contenant le groupe anilide en position α.

Les colorants formés teignent le coton et la laine sur cuve en nuances allant du brun au gris bleuâtre et au bleu rougeâtre.

En employant l'acide sulfurique à 66° B., en présence d'acide borique, on obtient un nouveau meso sulfonique peu soluble dans l'eau au contraire du précédent qui est facilement soluble.

Les indanthrènes hydroxylées, dans les mêmes conditions, donnent aussi des dérivés sulfoniques de grande valeur.

ANTHRACÈNE. — **Procédé de préparation de colorants du groupe de l'anthraquinone** [*F. Ullmann*] (B. F. 408489, 30 octobre 1909-28 mars 1910).

Les anilido-anthraquinone carboniques :

$$C^6H^4 \begin{cases} NH.R \\ CO^2H \end{cases} \qquad R = \text{anthraquinone.}$$

déshydratés se transforment en anthraquinone acridones teignant le coton sur cuve. L'α-anilido-anthraquinone carbonique (α-nitro ou α-chloro-anthraquinone + anthranilique) fournit un colorant teignant en violet sur cuve. L'α-anilidométhylanthraquinone carbonique donne un rouge plus bleuté.

Mode de traitement et emploi de matières cellulosiques, déchets de diverses industries [*R. Lhuilier et L. Maurice*] (B. F. 405684, 4 août 1909-10 janvier 1910). (Analysé p. 188.)

Nouveaux produits de condensation de la série anthracénique, colorants qui en dérivent et leurs applications en teinture et en impression. [*Badische*] (B. F. 408787, 9 novembre 1909-5 avril 1910).

Les anthraquinones halogénées se condensent avec les acides anthraniliques, salicyliques et thiosalicyliques purs. Les produits formés sous l'influence des acides ou agents de condensation acidés se condensent à nouveau en matières colorantes solubles ou teignant sur cuve.

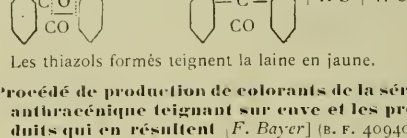
Production de nouveaux composés anthracéniques [*Badische*] (3e add. 11783, du 18 novembre 1909-4 novembre 1910, au B. F. 357239).

On traite à nouveau par les halogènes, les dérivés halogènes de la 1re add. avec les colorants halogènes obtenus avec les 2, 2′ diméthyl 1, 1′ dianthraquinoxylés mino ou dihalogène.

Le colorant formé donne une cuve rouge fuchsine dans laquelle le coton se teint en rouge fuchsine, devenant orangé rouge pour rinçage et étendage.

Procédé de production de dérivés de la série de l'anthracène et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 408967, 11 novembre 1909-9 avril 1910).

On chauffe des anthraquinone α, mercaptaris avec de l'ammoniaque et du soufre ou des sulfures :



Les thiazols formés teignent la laine en jaune.

Procédé de production de colorants de la série anthracénique teignant sur cuve et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 409407, du 19 novembre 1909-22 avril 1910).

On condense des aminobenzoylaminoanthraquinones avec des anthraquinones halogénés, les colorants formés teignent sur cuve en nuances allant de l'orangé au violet.

Ex. : 30 kg., 1 benzoylamino, 4 amino anthraquinone. 20 kg., 2 chloroanthraquinone, 1 kg. chlorure de cuivre, 80 kg. acétate de sodium et 300 kg. nitrobenzène, sont mis à bouillir jusqu'à disparition des matières. On précipite par le benzène, essore, lave et sèche.

Production d'un colorant bleu de la série anthracénique [*Badische*] (B. F. 409381, 18 novembre 1909-21 avril 1910).

L'*indanthrène* sulfoné (B. F. 309503, 1re add. du 10 juillet) teint la laine en bleu grand teint.

Procédé de production de couleurs bleues nouvelles et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 409911, 3 décembre 1909-6 mai 1910).

On traite les sulfo-anthraquinones 1, 4 dihalogénés par des alkylamines primaires ou secondaires en présence de cuivre ou de son chlorure.

Le colorant formé avec la 1. 4 dichloranthraquinone sulfo et la méthylamine, teint la laine en bleu.

GALLOCYANINES. — **Procédé de production de nouveaux dérivés des gallocyanines** [*Durand et Huguenin*] (B. F. 409302, 6 nov. 1909-14 avril 1910).

On scinde par les acides dilués et chauds les produits obtenus par condensation des gallocyanines avec les mono et diamines.

Le groupe arylaminé est remplacé par OH, sans formation de leucodérivé.

X. — DIVERS

Procédé pour rendre siccatifs les vernis [*J. Niedzielski et V. Bourgeois*] (B. F. 408902, du 14 octobre 1909-8 avril 1910).

On traite l'essence de térébenthine par le borate de manganèse, et le produit obtenu est ajouté aux linoléates, résinates, etc., pour augmenter la siccativité.

Procédé de préparation d'un produit antirouille [*C. Pauling*] (B. F. 409569).

Mélange d'huile de ricin, d'alcali, d'alcool et de glycérine.

Procédé et dispositifs pour le traitement de la laque et produit spécial pouvant être obtenu suivant le dit procédé [*W. A. Freymuth*] (B. F. 409794, du 3 novembre 1909-30 avril 1910).

BIBLIOGRAPHIE

Die Theorie des Faerbeprozesses, von L. Pelet-Jolivet, un vol. in-8 de 221 pages. Dresden, Theodor Steinkopf, 1910.

La théorie de la teinture est un sujet à l'ordre du jour. Les nombreux travaux qui lui ont été consacrés récemment prouvent que les théories émises jusqu'à présent sont considérées comme insuffisantes.

Les deux ouvrages d'ensemble dont la publication a précédé de peu celui dont il est question ici, concluent de la manière suivante : « Les forces chimiques sont impuissantes à expliquer les phénomènes de la teinture » (Schwalbe, *Neuere Faerbetheorien*). « Chaque auteur n'a travaillé qu'un coin de la question qui est vaste et complexe. Une théorie embrassant l'ensemble fait défaut. » (Zacharias, *Die Theorie der Faerbevorgaenge*).

L'ouvrage de l'auteur remplit-il cette lacune ?

En réalité il apporte une théorie nouvelle, résumée dans le mot « adsorption » (créé, je crois, par l'auteur). L'*adsorption* est la propriété d'un corps solide, de retenir une partie d'un corps dissous, quand il est plongé dans la dissolution de celui-ci.

En vertu de quelle force attractive cette fixation est-elle effectuée ? L'auteur explique que c'est l'électricité de contact, découverte par A. Perrin. Un corps solide immergé dans un liquide prend une charge électrique. Si cette charge est de signe contraire à celui du corps dissous, l'union se fait, il y a adsorption, il y a teinture.

On remarquera que l'électricité intervient ici telle qu'elle intervient dans les combinaisons chimiques : un radical positif s'unit à un radical négatif, il se forme une combinaison.

Mais l'auteur, malgré cette analogie, n'admet pas qu'il y ait combinaison chimique entre la fibre et le colorant. Il démontre par des exemples bien choisis et frappants que, même pour la laine et la soie, les affinités chimiques ne sont pas en jeu dans le cas de la teinture. Cependant, entre les phénomènes d'adsorption et les combinaisons chimiques, il y a une relation indéniable. Quelle est-elle ? L'auteur dit que les recherches futures devront préciser ce point. C'est une question qui reste ouverte.

Il faut rendre cette justice à l'auteur, qu'il ne cherche pas à masquer les lacunes que l'on constate dans sa conception : « Le lecteur aura remarqué les points nombreux qui ont besoin de contrôle et d'études complémentaires... mais, malgré cela, on peut dire tranquillement qu'on est actuellement dans la bonne voie, pour la solution du problème de la teinture. »

On peut ne pas partager son avis. Mais par l'étude de son ouvrage on se rend compte que l'on est en présence d'un travail considérable, autant par les données bibliographiques qu'on y trouve réunies, que par les données expérimentales nombreuses et précises qui ont été accumulées par l'auteur et ses collaborateurs.

L'ouvrage débute par une introduction historique très étudiée, et très complète en ce qui concerne les travaux qui ont préparé la voie à la théorie de l'adsorption. Et on y trouve des renseignements bibliographiques précieux. Chacune des grandes divisions de l'ouvrage est ainsi précédée d'un exposé bibliographique du sujet. Puis l'auteur décrit les expériences qui lui ont été suggérées par cette étude. Les résultats sont consignés dans de nombreux tableaux numériques.

La plus grande partie de l'ouvrage est consacrée à cet exposé.

La caractéristique de ces expériences c'est le soin mis par l'auteur à obtenir des résultats qui puissent se chiffrer, et à introduire de la précision dans les expériences de teinture. Il a développé et mis au point un procédé de dosage volumétrique des matières colorantes, dont le principe a été donné par Knecht. A l'aide de ce procédé l'auteur a étudié et mesuré l'adsorption pour un grand nombre de matières colorantes et pour des fibres diverses.

L'auteur a donné une signification très large au mot *fibre*, en y substituant celui d'*absorbant* pour représenter le corps insoluble qui reçoit la teinture. Celui-ci peut être de l'amidon, du charbon, de la silice, etc.

Il emploie cette expression en opposition avec celle d'*électrolyte*, qui est le corps dissous, coloré ou non, qui se fixe par adsorption. Dans cette étude l'auteur se sert de la chimie colloïdale « comme fil d'Ariane ». Il emploie le langage qui est la conséquence de l'hypothèse d'Arrhénius sur les ions.

Sa méthode expérimentale consiste à mettre l'adsorbant en présence d'un excès d'électrolyte,

à froid le plus souvent, pendant plusieurs jours, et à doser la portion non adsorbée. On remarquera que ce ne sont pas là les conditions de la teinture; mais il s'agit d'un travail scientifique : le dosage de la portion d'électrolyte restée en solution est fait soit par la méthode de Knecht mise au point par l'auteur, soit par la mesure de la conductibilité électrique.

La solidité de la teinture est mesurée par la résistance au lavage.

Il n'accorde aucune attention à la résistance au frottement, que je considère, avec la résistance au lavage, comme le minimum des conditions que l'on doit exiger pour définir la teinture.

La partie expérimentale de l'ouvrage est des plus intéressantes. De nombreux faits nouveaux sont signalés à leur place et des faits peu connus sont mis en lumière, et on peut dire que ce livre constitue pour l'instant le document le plus complet concernant le point de vue spécial auquel l'auteur s'est placé.

On doit regretter le parti pris avec lequel sont passés sous silence les faits qui se trouvent en dehors du cadre étroit dans lequel l'auteur s'est enfermé, et qui néanmoins sont des faits de teinture.

Il n'a tenu compte que des faits concernant la coloration par immersion dans l'eau, et a laissé de côté la coloration par impression et vaporisage.

L'auteur n'a accordé aucune attention au nouveau procédé de teinture qui se répand de plus en plus, et qui est appelé improprement la « teinture sèche », procédé dans lequel une véritable teinture est obtenue dans un milieu non dissociable : la benzine.

En somme, l'ouvrage est moins un exposé de l'ensemble des faits connus d'où pourrait découler une théorie générale de la teinture, qu'une thèse sur un sujet spécial : l'adsorption.

Il perd, par ces omissions, la portée générale que son titre paraît lui donner.

A. R.

∴

L'Impression des tissus, spécialement l'impression à la main, à travers les âges et dans les divers pays. L'impression au moyen de planches en relief. Divers procédés de gravure, etc., par M. Joseph Depierre, 1 vol. de 131 pages, 195 × 285, avec planches en couleurs hors texte et figures en noir dans le texte. Prix : 5 francs. Chez l'auteur, faubourg de Belfort à Cernay (Alsace) et à Paris, chez Béranger, éditeur.

L'auteur, dans son avant-propos, indiquera son but : d'une part, établir la genèse de l'impression des tissus, puis plus spécialement de l'impression à la main dans les différents pays et aux diverses époques où elle a été pratiquée; d'autre part, de passer en revue les nombreux moyens techniques employés pour l'obtenir, de l'origine de cette industrie jusqu'à nos jours, avec les changements et les perfectionnements que le progrès y apporte.

L'ouvrage, très richement illustré de planches hors texte en noir et en couleurs, reproduisant une série de dessins d'impressions antiques et modernes de différents pays. Les dessins demi-texte complètent la description de la partie technique.

NÉCROLOGIE

Stanislas Cannizzaro

Le 16 mai dernier est mort à Rome, à l'âge de 84 ans, le professeur S. Cannizzaro, le dernier représentant des fondateurs des théories modernes de la chimie du carbone. Né à Palerme, le 13 juillet 1826, Cannizzaro étudia la chimie à Pise, avec Piria, puis à Paris. Il découvrit, en 1853, le premier alcool aromatique : l'alcool benzylique, et étudia ses dérivés : ses travaux sur la cyanamide (en collaboration avec S. Cloëz), sur l'alcool anisique, la santonine, etc., sont bien connus. Mais ce qui le rendit célèbre et en fit l'émule des grands noms de la chimie moderne : Gerhardt-Laurent, Williamson, Hofmann, Wurtz, Kekulé, etc., ce sont ces conceptions théoriques qui eurent tant d'influence sur le développement de la théorie atomique alors à son aurore.

Il eut le grand mérite de montrer et de faire admettre que pour la détermination des poids atomiques, il fallait suivre la loi de Dulong et Petit, tandis que pour les poids moléculaires, il fallait tenir compte de la loi d'Avogrado. Ainsi disparaissait la grave objection faite à la nouvelle théorie et basée sur les densités de vapeur anormales constatées. C'est également Cannizzaro qui introduisit l'idée des métaux diatomiques, et établit l'existence d'un quart de molécule de phosphore dans une molécule d'hydrogène phosphoré.

C'est en 1858 qu'il développa ses idées dans son célèbre : *Programme d'un cours de philosophie chimique* : en 1860, il fit à Carlsruhe, dans un Congrès international de chimistes présidé par Dumas, un exposé magistral de la nouvelle théorie atomique. Successivement, il professa la chimie à Gênes, à Palerme, puis à Rome où il fut nommé en 1870. Sénateur du Royaume, membre d'un grand nombre de sociétés savantes dont l'Institut de France, Cannizzaro dans sa verte vieillesse avait reçu de nombreux témoignages d'admiration de ses amis et élèves lors du jubilé de ses 70 ans qui réunit autour de lui les chimistes du monde entier.

Avec Cannizzaro disparaît le dernier savant dont les conceptions théoriques et les recherches expérimentales eurent une grande influence sur le développement des théories modernes de la chimie.

L. L.

∴

Jean Reler.

Nous apprenons la mort au Houlme, près Rouen, à l'âge de 90 ans, de Jean Reler, doyen des chimistes coloristes et président du comité de chimie de la Société industrielle de Rouen, depuis sa fondation. Originaire d'Alsace, Jean Reler fit presque toute sa carrière à Rouen.

Ce numéro a été mis à la poste à Tours, le 1er Juin à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année — N° 163. — Tome XIV — 1er Juillet 1910

ÉTUDE SUR LA DÉTERMINATION DE LA SOLIDITÉ DES COULEURS A LA LUMIÈRE

Par M. Paul DOSNE.

(*Avec 1 planche*).

La détermination de la solidité des couleurs à la lumière est un problème passablement ardu à résoudre.

Il faudrait pour cela non seulement un bon moyen de mesurer la lumière absorbée par une couleur soumise à l'insolation, mais encore savoir arrêter l'essai, pour s'exprimer en unités actinométriques, au moment précis où la lumière a produit sur cette couleur une dégradation bien définie.

Or, si les méthodes actinométriques proposées jusqu'à ce jour n'ont pas encore atteint la précision voulue, on peut espérer qu'elles se perfectionneront peu à peu pour atteindre pratiquement leur but; quant à la deuxième condition, elle a non seulement la réputation d'être la plus difficile, mais elle constitue la raison principale des pessimistes (et ils sont légion) qui regardent le problème en question comme pratiquement insoluble.

Cette étude a pour but de démontrer surtout que cette condition est très facilement réalisable par l'analyse chromatique au moyen des disques tournants.

Toutefois, avant d'aborder cette étude, je désire traiter de certaine méthode actinométrique que j'ai préconisée autrefois et qui tout récemment vient de se trouver très heureusement perfectionnée.

Je fais d'autant plus volontiers cette digression, qu'elle me donne ainsi l'occasion de présenter un procédé complet de détermination de la solidité des couleurs à la lumière, c'est-à-dire, par la combinaison d'une *méthode actinométrique*, qui mesure indirectement les radiations lumineuses absorbées, avec une *analyse chromatique*, qui précise et dénomme les changements physiques produits par ces mêmes radiations.

Première partie. — Méthode actinométrique.

J'ai conseillé il y a quelques années, comme appareil actinométrique, l'actinomètre à distillation de Bellani.

L'instrument primitif (fig. 1), d'une très grande simplicité, consistait en un tube gradué d'une contenance d'environ 25 centimètres cubes, contenant de l'alcool, prolongé par un renflement sphérique et recourbé comme on le voit figure 1. La partie sphérique formant réservoir était recouverte d'une enveloppe d'étoffe de couleur sombre, ou peinte d'un vernis coloré, mat, opaque ou transparent. Enfin, on provoquait une forte raréfaction à l'intérieur lors de la construction de l'instrument, en soudant au chalumeau l'extrémité inférieure du tube pendant l'ébullition de l'alcool. De cette façon, l'appareil ne contenant plus que de l'alcool et ses vapeurs raréfiées, il suffisait de l'exposer aux radiations solaires directes ou diffuses pour qu'il absorbât plus de calories à la partie colorée formant réservoir que dans les autres parties, provoquant ainsi, avec les plus légères différences de température, une distillation, dans le tube gradué, proportionnelle aux radiations absorbées.

La forme actuelle (fig. 2), due à M. Descroix, de l'observatoire de Montsouris, ne diffère notablement de la forme primitive que par l'adjonction d'une enveloppe vide d'air entourant la boule colorée (généralement en verre bleu), la protégeant par cet isolement des intempéries ou autres causes brusques d'augmentation ou de diminution de température, étrangères à celle portée par les radiations solaires.

Notons en passant que cet instrument n'est pas un thermomètre, car dans l'obscurité, à quelque température que l'on l'expose, il ne fonctionne pas, toutes ses parties subissant la même température et conséquemment excluant toute provocation de distillation.

C'est donc un véritable actinomètre, puisqu'il mesure, quoique indirectement, les radiations lumineuses, par l'absorption des radiations thermiques qui l'accompagnent.

Cette *méthode indirecte* a soulevé bien des objections. La plus sérieuse en apparence est qu'il y a des moments de la journée où la lumière nous porte encore des rayons chimiques destructeurs de

nos couleurs, alors que les rayons thermiques qui les accompagnent sont interceptés en route et n'agissent pas sur ces actinomètres.

Je ne crois pas cependant que ce défaut soit de haute conséquence dans ce que nous demandons pratiquement aux mesures actinométriques, car il n'existe qu'aux heures qui ont peu d'influence sur la dégradation de nos couleurs, en comparaison de celles où le soleil darde tous ses rayons.

Par contre, cet instrument possédait jusqu'à tout récemment un défaut de bien plus haute importance. Son réservoir se vidant par distillation, il en résultait qu'à des niveaux de liquide différents correspondaient des vitesses de distillation différentes.

Il est vrai que M. Mathieu, de l'observatoire de Juvisy, a étudié minutieusement ce défaut et publié des tables de correction pour la lecture des volumes distillés dans l'appareil partiellement vidé ; mais ces tables d'un usage fastidieux et ces corrections qui défiguraient considérablement les résultats apparents, ont lassé ceux qui recherchent la précision dans une méthode de ce genre, si bien que ce petit appareil, si ingénieux et si tentant pour notre but, a été abandonné, même par les plus enthousiastes de la première heure.

Aujourd'hui tout est changé. L'appareil primitif de Bellani, modifié par M. Descroix, vient de se transformer entre les mains de MM. Besson et Thurneyssen de la façon la plus heureuse.

En effet, il fonctionne maintenant d'une façon sûre et automatique ; il peut être fixé en une position immuable, n'ayant jamais besoin d'être réglé ; son réservoir liquide se maintient automatiquement toujours plein, malgré sa distillation, et ses indications, que l'on peut en quelque sorte appeler perpétuelles, peuvent à volonté être totalisées ou être enregistrées graphiquement en fonction du temps.

Le nouvel instrument consiste en un appareil Bellani renversé (fig. 3), la boule absorbante, contenant de l'éther, étant à la partie inférieure et le tube gradué, qui mesurait le volume dans l'appareil primitif, étant remplacé par un autre réservoir de verre incolore, également plein d'éther, mais au centre duquel se trouve un tube qui sert en même temps de cheminée aux vapeurs qui distillent de la boule absorbante inférieure et de trop-plein au dit réservoir.

Survienne un rayon de soleil, le réservoir inférieur prend par absorption une température différente mais plus grande que celle du réservoir supérieur et par suite distille une certaine quantité de liquide qui, ne trouvant plus place dans celui-ci, s'écoule goutte à goutte par le trop-plein.

Ces gouttes tombent sur l'extrémité d'un petit levier métallique relié à l'un des deux pôles d'une source électrique, tandis que l'autre pôle est relié avec un enregistreur à un petit godet rempli de mercure qu'une tige, solidaire du levier métallique, vient toucher en s'abaissant.

Le courant électrique étant ainsi fermé à chaque goutte, il est évident que le nombre des gouttes d'éther tombées pendant un temps déterminé, représente aussi bien l'action actinométrique que l'auraient représentée les volumes d'alcool distillés dans le tube gradué de l'instrument primitif, avec cette différence, de la plus haute importance, qu'ici aucune correction ne devient plus nécessaire.

Je ne crois pas nécessaire de m'étendre sur la manière de totaliser les gouttes ; je me sers, faute de mieux, d'un podomètre à cadran (fig. 4), dont le balancier prolongé est en contact avec l'armature mobile d'un électro-aimant.

Pour les inscrire en fonction du temps, je me bornerai à dire pour le moment que je me sers d'un tambour horaire (fig. 5), où le crayon est suspendu à un fil tendu s'entourant sur son axe de rotation ; ce crayon laisse une trace hélicoïdale continue sur un papier jusqu'à ce qu'il tombe une goutte ; à ce moment, l'armature mobile d'un électro-aimant soulève le fil et oblige le crayon à inscrire un crochet qui se répète à chaque goutte.

Concluons donc la partie actinométrique de cette étude, en résumant simplement qu'avec l'actinomètre de MM. Besson et Thurneyssen nous pouvons, sans la moindre suggestion, totaliser les contacts provoqués par la chute des gouttes, qui représentent intégralement le volume liquide distillé par les radiations lumineuses, mesurées ainsi indirectement.

Si cet instrument ne devait avoir aucune correction instrumentale (comparé à l'instrument étalon), si, pendant l'action actinométrique observée, notre échantillon insolé se fût fané tout juste à la dose que nous voudrions faner toutes les couleurs par l'insolation, il va de soi que le nombre de contacts serait l'expression rationnelle relative de la solidité de la couleur analysée à la lumière. Malheureusement, il faut préciser le fanage qu'il faut atteindre, ce sera le but de la deuxième partie de notre procédé.

Deuxième partie. — **Analyse chromatique.**

D'après les travaux remarquables de M. A. Rosenstiehl sur les Lois de la vision des couleurs (1), nous avons acquis les connaissances que je résume ainsi et qui, pour cette analyse, sont indispensables :

1° Les couleurs fondamentales ne sont pas, comme on l'enseigne encore erronément, le jaune, le bleu et le rouge, mais celles qui correspondent sur le cercle chromatique de Chevreul à l'*orange*, au 3e *bleu*, au 3e *jaune-vert*, et elles sont fondamentales parce qu'il n'y en a pas d'autres qui, lorsqu'elles sont disposées sur un disque tournant, à égalité de surface et à égalité d'intensité de coloration, donnent un blanc d'aussi faible intensité totale lumineuse (ou, si l'on veut, qui n'aient, toutes choses égales d'ailleurs, une aussi grande intensité spécifique de coloration) et pas d'autres qui, mélangées 2 à 2, donnent par le même moyen

(1) *Bull. de la Soc. Ind. de Mulhouse :* Recherches sur les Lois de la vision des couleurs, t. LII, p. 165 ; v. aussi les trois conférences faites sur le même sujet à la *Soc. Ind. de Rouen* (mars, avril 1882).

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 5

Fig. 4

Fig. 9

3e Jaune Vert

Tous les mélanges de 3e Bleu et de 3e Jaune Vert

Tous les mélanges de 3e Jaune Vert et d'Orange

Complémentaire de A

BV 60

BV 72

OV 62

OV 75

Centre de figure

3e Bleu

Orange

Couleur A

Tous les mélanges de 3e Bleu et d'Orange

Construction chromatique de Mr A. Rosenstiehl

Gravé par E. Morieu.

Secteurs blancs
2e jeu de 3 disques
1er jeu de 3 disques

Fig. 6

Velours noir

Moteur

Toupie chromatique

Rhéostat

Velours noir

Échantillon à analyser

Noir absolu

3e Jaune Vert

60°

Orange

Disque noir

Velours noir

Secteurs blancs

Fig. 8

Disque

Fig. 7

Bouton pédale

Aspect des disques montés sur la toupie

Imp. Monrocq Paris

la sensation d'intensité maximum de toutes le couleurs dudit cercle.

2° Les couleurs fondamentales ci-dessus jouissant de la propriété de donner 2 à 2 la sensation de toutes les couleurs existantes, c'est-à-dire :

le *mélange d'orange et du 3e bleu :* les rouge-oranges, les rouges, les violet-rouges et les violet-bleus.

le *mélange du 3e bleu et du 3e jaune-vert :* les bleus, les bleu-verts et les verts ;

le *mélange du 3e jaune-vert et de l'orange :* les jaune-verts, les jaunes et les oranges :

il en résulte qu'une couleur quelconque (celle que l'on veut analyser par exemple), mélangée à deux des trois couleurs fondamentales judicieusement choisies, est capable de donner la sensation du blanc lorsque, par tâtonnement, on aura trouvé les surfaces proportionnelles nécessaires de chacune des deux couleurs fondamentales employées à l'analyse.

3° La luminosité d'un blanc ainsi obtenu ou *intensité totale lumineuse* correspondante des trois couleurs qui se mélangent sur la rétine, se traduisant à l'œil par un gris neutre plus ou moins foncé, se mesure parfaitement en cherchant par tâtonnement la surface d'un secteur blanc tournant devant du noir absolu qui donnerait un gris identique.

4° Enfin, c'est sur les côtés d'un triangle équilatéral dont les sommets seraient occupés par les trois couleurs fondamentales et non sur la circonférence d'un cercle, que l'on doit rationnellement figurer à des intervalles égaux, les couleurs intermédiaires *équidistantes à la vue*, le centre géométrique de figure en ce cas jouissant de la précieuse et curieuse propriété d'être le lieu commun de rencontre de toutes les lignes qui rejoignent sur cette construction chromatique deux couleurs respectivement complémentaires.

Se basant sur ces connaissances, rien n'est plus facile que d'analyser une couleur quelconque *qualitativement*, c'est-à-dire au point de vue de sa nuance, et *quantitativement*, c'est-à-dire au point de vue de l'intensité de la lumière qu'elle absorbe ou de celle qu'elle réfléchit.

En effet, qualitativement, en se procurant des disques colorés des trois couleurs fondamentales et combinant sur la toupie chromatique la couleur à analyser avec certaine surface de deux de ces trois couleurs fondamentales jusqu'à obtention d'un gris neutre et, quantitativement, en comparant ce gris avec celui produit par certaine surface de secteurs blancs tournant concentriquement sur du noir absolu jusqu'à obtention d'un gris identique.

L'analyse ayant été faite avec une couleur non insolée, on la répétera avec la couleur insolée.

La couleur, en se fanant, a-t-elle viré à une autre nuance ? Les deux couleurs fondamentales employées pour la neutralisation chromatique n'auront plus après fanage les mêmes surfaces relatives qu'avant fanage.

La couleur a-t-elle pâli en même temps ? Son intensité lumineuse aura aussi varié et la surface des secteurs blancs, pour équivaloir le nouveau gris, aura aussi changé.

Ces différences en qualité et en quantité, chromatiquement parlant, serviront à exprimer rationnellement le changement physique provoqué par l'insolation.

Enfin, la construction chromatique triangulaire de M. A. Rosenstiehl (fig. 9) permettant d'une part de pointer sur un des côtés du triangle la position exacte de la complémentaire de la couleur analysée (elle est donnée par les proportions de surfaces relatives des deux fondamentales employées à l'acte de la neutralisation chromatique) et d'autre part de trouver exactement avec quel autre mélange binaire de couleurs fondamentales on pourrait donner la sensation de la complémentaire de cette complémentaire (donc, la couleur que l'on analyse), il s'ensuit que l'analyse chromatique nous donne encore un moyen de preuve, puisque l'on peut ainsi synthétiser sur la toupie chromatique la couleur analysée et conséquemment rectifier les opérations de l'analyse qui y a conduit.

Telle est la méthode, entrons dans le domaine pratique.

Toupie chromatique et ses accessoires. — L'emploi des disques tournants comporte un appareil rotatif mû de quelque façon que ce soit, pourvu qu'il puisse imprimer à un jeu de disques différemment colorés une vitesse angulaire suffisante pour que l'on ne perçoive plus qu'une seule sensation colorée sur la rétine; 1.200 tours par minute sont suffisants.

Je donne la préférence à la motion électrique. La figure 6 représente la toupie chromatique. Elle est composée, comme on le voit, d'un moteur électrique de très petit diamètre (0 m. 060), bien solidement tenu à l'une de ses extrémités par un pied articulé. Ce moteur forme la partie centrale d'une boîte également cylindrique, soigneusement tapissée à l'intérieur (moteur compris) de velours noir, destiné à fonctionner comme noir absolu.

La façade de cette boîte a une ouverture circulaire de 0 m. 12, bordée d'une couronne divisée en 360° et aussi en 100 parties.

L'axe du moteur sert de noyau à un tube parfaitement concentrique, dont le diamètre extérieur de 0 m. 01 correspond à l'alésage des disques; ce tube, sur lequel on chausse les disques nécessaires à l'analyse, a d'une part une portée élastique et d'autre part un bouchon s'y ajustant à baïonnette, destiné à les bloquer.

Le courant est amené à l'appareil par un dispositif bien connu, fixé à la place d'une lampe à incandescence du voisinage : il est généralement nécessaire d'intercaler une résistance, pour éviter en certains cas l'emballement du moteur. En ces cas, l'intercalation dans le circuit d'une lampe de 5, 10, 16 ou 25 bougies fera certainement l'affaire.

Enfin, pour mettre le moteur en action, bien qu'un simple bouton de sonnerie puisse suffire, je lui préfère le bouton à pédale, afin que les deux mains soient bien libérées de tout autre travail que celui d'ajuster les disques entre eux.

Ces disques ont besoin d'une mention spéciale :

Vu la fragilité des rondelles de papier coloré généralement employées, vu aussi la très grande importance de ne pas souiller, en les manipulant, les couleurs des trois disques étalon, j'ai imaginé de fixer les papiers en question sur de très minces plateaux de nickel parfaitement dressés, puis découpés en forme de disques circulaires ouverts jusqu'au centre et pourvus d'un petit appendice destiné à leur manœuvre sans toucher la partie colorée (fig. 7).

La figure 8 montre mieux qu'une description comment les disques s'emboîtent entre eux et comment on les manœuvre pour faire varier leurs angles visibles respectifs.

On verra par la suite que deux dimensions sont nécessaires; j'ai choisi les diamètres de 0 m. 065 et de 0 m. 045.

En sus des trois disques étalon, il en faudrait évidemment un quatrième, sur lequel serait collée la couleur à analyser, mais pour n'avoir pas à faire cette préparation à chaque analyse, et pour faciliter plus tard la discussion mathématique des résultats, j'ai fait construire de même métal, mais soigneusement noirci au feu, un disque spécial porte-échantillon, où la matière à analyser, de *dimension toujours fixe*, trouve sa place dans une encoche à coulisses couvrant exactement un secteur de 60°. L'échantillon, coupé au gabarit voulu, y étant introduit, s'y maintient par le bouton de bloquage.

J'ai, enfin, remplacé le jeu de secteurs blancs d'angles variés dont on se sert généralement par trois doubles secteurs de 20°, de métal peint au sulfate de baryte, dissimulés derrière une quatrième surface égale recouverte de velours noir. De cette façon, on peut, en déployant les dits secteurs à la manière d'un éventail, rendre visibles toutes les surfaces possibles de blanc, depuis 0° jusqu'à 6 fois 20° ou 120°.

La toupie chromatique, prête à l'essai, comporte donc :

1° Un jeu de trois secteurs blancs de 20°, dissimulés derrière un secteur semblable de velours noir et couvrant en longueur toute l'ouverture, soit de 0 m. 12 de diamètre;

2° Un jeu de trois disques de 0 m. 065 de diamètre, dont un soigneusement noirci ou recouvert de velours noir est porteur de l'échantillon *non insolé* découpé en un secteur de 60° et les deux autres sont les deux couleurs fondamentales judicieusement choisies;

3° Un jeu de trois disques semblables aux précédents, mais réduits au diamètre de 0 m. 045, dont le disque noir est destiné à porter l'échantillon *insolé* et dont les deux autres sont colorés des mêmes couleurs fondamentales que ci-dessus.

Entrons maintenant dans le vif de la méthode :

Pratique de l'analyse. — J'ai fait imprimer un bleu verdâtre dont une partie a été soumise à l'insolation en plein midi dans les conditions connues. L'actinomètre Besson et Thurneyssen lui était voisin et la mesure de l'insolation fut cessée alors que le compteur de contacts indiquait le chiffre 250, l'exposition ayant duré environ 8 jours.

Sous l'action de la lumière, la couleur a pâli et verdi. C'est à l'analyse chromatique de préciser de combien elle a pâli et de combien elle a verdi.

Je prends l'échantillon découpé en un secteur de 60° et le place dans le grand disque porte-échantillon.

Comme la couleur est un bleu, je devine déjà que, pour la neutraliser, j'aurai à me servir des deux disques *orange* et *3e jaune-vert* pour en composer la complémentaire; et d'ailleurs, si je me trompais, je m'en apercevrais par le fait que sur la toupie je ne pourrais arriver à la sensation de blanc (gris plus ou moins foncé) alors que fatalement il y a deux de ces trois disques qui doivent donner cette sensation en tournant avec une couleur quelconque.

Les disques orange, 3e jaune-vert et le porte-échantillon étant portés sur la toupie, je les mets en rotation, sans aucune préoccupation de ce que les parties colorées visibles vont donner comme sensation colorée.

La nuance obtenue est-elle violacée ? J'en déduis bien vite que j'aurai des chances de neutralisation chromatique en augmentant la surface du vert, puisque c'est dans les verts que se loge le complémentaire du violet.

La nuance obtenue après une première rectification est-elle trop bleue ? Comme je ne puis diminuer le bleu, puisque c'est la couleur à analyser et que celle-ci a une surface fixe de 60°, je diminuerai la *totalité* des deux surfaces occupées par les deux couleurs fondamentales, conservant provisoirement les proportions respectives d'orange et de vert.

Bref, avec un peu de patience et beaucoup de pratique, la neutralisation cherchée s'obtient après une dizaine de tâtonnements et en peu de minutes.

C'est le moment alors de faire intervenir les secteurs blancs : Ouvrant donc en éventail les dits secteurs dissimulés sous leur cache noir, on arrive prestement à former, lorsque l'appareil est en rotation, un gris qui équivaut comme hauteur de ton à celui obtenu par la rotation des couleurs neutralisées ; par contre, on découvre presque toujours aussitôt que ce que l'on prenait pour du gris à l'acte de la neutralisation, n'est pas du gris parfaitement neutre, ce qui nécessite une ultime retouche des surfaces colorées restées visibles. Il ne reste plus qu'à mesurer et noter les surfaces visibles des deux fondamentales et celle des secteurs blancs apparents.

Répétons maintenant la même opération en ajoutant sur l'axe du moteur l'autre jeu de trois disques plus petits, ayant soin de prendre les mêmes fondamentales et de fixer sur le disque porte-échantillon notre couleur insolée. Mettons en rotation, et bien vite nous observons que, parce que la couleur a verdi par l'insolation, les couleurs fondamentales qui concouraient à la neutralisation première n'ont plus ici les mêmes surfaces respectives, et comme elle a aussi pâli, nous constatons de même que le gris obtenu maintenant est plus lu-

mineux (plus clair) que celui provoqué par l'échantillon non insolé et conséquemment qu'il faut une surface plus grande de secteurs blancs pour équivaloir son intensité.

On arrive donc à un résultat de ce genre qui d'ailleurs est celui obtenu avec notre bleu verdâtre analysé :

Pour un secteur fixe de 60° de la *couleur non insolée*, on a obtenu la neutralisation chromatique avec 30° de surface du 3e jaune-vert et 50° de surface de l'orange.

Pour le même secteur 60° de la *couleur insolée*, on a obtenu la neutralisation avec 35° de surface du 3e jaune-vert et 50° de surface de l'orange.

Enfin dans le premier cas, le gris obtenu correspondait comme hauteur de ton à un secteur de 24° tournant sur du noir absolu, tandis qu'il était de 31° dans le deuxième cas.

Discussion des résultats. — Reportons-nous maintenant à la construction chromatique triangulaire de M. A. Rosenstiehl (fig. 9), et observons dans le premier cas ci-dessus que la complémentaire de notre bleu verdâtre obtenue par le mélange des sensations provoqué par un secteur de 30° du 3e jaune-vert, tournant avec un secteur de 50° d'orange peut s'exprimer en fonctions centésimales par 37,5 p. 100 de jaune-vert et de 62,5 p. 100 d'orange. En cherchant ce mélange sur le côté du triangle divisé en 100 parties qui renferme tous les mélanges physiologiques de ces deux couleurs et en tirant une ligne qui de ce point passe par le centre de figure, nous allons toucher le côté opposé au chiffre 72, ce qui veut dire, selon les propriétés de cette construction, que la nouvelle complémentaire de la complémentaire ci-dessus (c'est à-dire notre couleur bleu verdâtre ainsi synthétisée) est une couleur imitable au moyen des disques de couleurs fondamentales en mélangeant sur l'appareil en rotation 72 p. 100 de 3e bleu et 28 p. 100 de 3e jaune-vert. Soit par exemple 259° du premier et 101° du second.

Nous pouvons d'ailleurs vérifier sommairement ce mélange sur notre toupie et si la neutralisation a été bien faite, nous devrons en effet trouver que ce mélange donne la sensation de la même nuance mais plus ou moins rabattue, plus ou moins lavée de blanc, ce qui n'importe pas à notre problème.

Notons enfin que la nuance de notre couleur analysée peut se formuler admirablement, abstraction faite de son intensité de coloration, par la simple expression condensée BV 72 (72 représentant la première des deux couleurs en fonctions centésimales et l'autre, se devinant, puisqu'elle signifie 28, le complément de 100).

Faisons-en autant avec la couleur insolée et nous trouvons par les mêmes calculs qu'elle devient BV 60, ce qui veut dire fort clairement, il me semble, que notre bleu verdâtre, par suite d'une insolation de valeur 250 en unités actinométriques spéciales, *a viré au vert de* 12 p. 100 (72-60). Telle est *l'expression analytique* qualitative *de la variation physique subie par notre couleur.*

Passons à l'expression d'intensité ou quantitative : avant que notre couleur ait pâli par suite de son insolation, elle donnait, avec sa complémentaire, une intensité lumineuse totale de 24° mesurée par les secteurs blancs, mais comme les trois couleurs qui se neutralisaient par la rotation ne couvraient qu'une portion du disque porte-échantillon, nous pouvons en déduire, par un simple calcul, quelle surface de blanc il eût fallu pour couvrir les 360° du cercle. Ce serait pour le cas de la couleur *non insolée* $\frac{24 \times 360}{30+50+60} = 61°,7$ et, pour le cas de la couleur *insolée* $\frac{31 \times 360}{35+58+60} = 73°$. La couleur *s'est donc éclaircie de* 73° — 61°,7 = 11°,3, soit, par rapport à la luminosité primitive (qui était 61°, 7), *de* 17 *p.* 100; telle serait rationnellement *l'expression analytique* quantitative *de la variation physique subie par notre couleur.*

En somme, voici notre couleur analysée avant et après une insolation qui n'a pas duré *tant de jours*, comme on le disait jusqu'ici, mais qui a duré le temps qu'il a fallu à la lumière pour provoquer par notre procédé indirect une action de 250 unités actinométriques.

Elle a viré au vert de 12 p. 100 sur notre échelle chromatique et elle s'est éclaircie de 17 p. 100, parce que 1° sa matriculation qualitative de BV72 est devenue BV60 et parce que 2° sa matriculation quantitative de 61°,7 d'intensité lumineuse totale à l'acte de la neutralisation est passée après insolation à 73°.

CONCLUSIONS

De l'exemple qui précède nous pouvons maintenant facilement conclure que si l'on veut *dégrader toutes les couleurs de la même quantité par l'insolation*, la solidité d'une couleur à la lumière peut s'exprimer par un seul chiffre, le chiffre d'unités actinométriques de la méthode que l'on jugera la meilleure.

En un mot, et dans notre cas pratique, en admettant que l'on convienne que, pour exprimer la solidité des couleurs à la lumière, elles doivent toutes être dégradées (ou éclaircies) comme notre exemple de 17 p. 100 et en admettant que l'actinomètre qui a servi, vaille l'étalon, notre bleu verdâtre analysé eût eu, pour expression de sa solidité, le chiffre 250, auquel on aurait ajouté sa *qualificative* d'avoir viré de 12 p. 100 vers le vert de notre échelle chromatique.

Cette réglementation est-elle impossible ? Certes non. On m'objectera sans doute qu'il y a des couleurs qui sont si solides qu'un tel pâlissement ne se pourrait constater qu'après de longs mois d'essais. Ce n'est pas une raison bien sérieuse, car ces excellentes couleurs, bien trop rares, hélas ! auront les mêmes inconvénients avec toutes les méthodes créées pour mesurer la fugacité, et d'ailleurs en outre qu'on pourrait imaginer des classes avec normes de pâlissement moins accentuées, avouons que la plupart de nos couleurs seront suffisamment

fanées après une épreuve qui ne dépassera pas huit jours de soleil en plein midi.

Du reste, tout en proposant d'admettre comme méthode de dégrader toutes les couleurs jusqu'à ce qu'elles accusent à l'analyse chromatique un changement de luminosité équivalent à un chiffre convenu (ce qui intéresserait essentiellement une sorte de *conditionnement officiel de la couleur* et ce qui impliquerait naturellement une méthode actinométrique parfaitement sûre), je ne voudrais pas que la conclusion de cette étude reposât uniquement sur ce vœu, qui n'est peut-être pas malheureusement à la veille de se réaliser.

Je voudrais que, quelles que soient les critiques apportées à la théorie des actinomètres à vaporisation ou à celle de l'analyse chromatique, on se persuadât bien que les deux appareils, qui contribuent à la solution provisoire du problème, servent suffisamment qui veut sur place, et toujours dans les mêmes conditions, essayer ses couleurs comparativement entre elles et noter rationnellement leurs changements en des conditions bien définies de dégradation.

A ceux qui voudront se servir des actinomètres à vaporisation, je rappellerai non seulement que leurs indications sont les plus précises entre les deux heures qui suivent l'aube et les deux heures qui précèdent le crépuscule, mais encore que la position de ces instruments par rapport aux surfaces réfléchissantes environnantes, y compris le sol, a une très grave importance.

Ne pouvant discuter tous les cas, je me contenterai d'indiquer les conditions idéales dont on devrait se rapprocher si l'on avait à faire des essais comparatifs en deux lieux différents :

Exposition à horizon libre, et de préférence sur une terrasse dont on aura noirci le sol.

Les échantillons *tournés au midi sur un plan incliné* dont la pente devrait être perpendiculaire à la hauteur du soleil à midi du lieu et de la saison, soit pour les pays de latitude s'approchant de 45° : de 25° à 65° sur l'horizontale depuis juin à décembre, et vice versa.

Les échantillons *non couverts de vitres, si l'air ambiant est pur* de poussières et de gaz délétères, mais *couverts certainement* si l'exposition se fait dans les cours ou sur les terrasses des fabriques, l'inconvénient étant ici beaucoup moindre.

Enfin pour ceux qui aiment les grandes commodités sous l'excellent prétexte qu'elles économisent toujours du temps et favorisent la précision, j'ajouterai qu'ils auront des résultats plus précis en *cachant leurs échantillons pendant les jours sombres ou pluvieux*, qui ne sont pas sans action sur nos couleurs, alors que tous les appareils actinométriques sont généralement muets, et que l'excellent appareil Besson et Thurneyssen fournit un moyen parfaitement pratique d'obtenir ce résultat sans suggestion, en l'ajustant de telle façon que le courant électrique du compteur soit coupé toutes les fois que le volet des échantillons sera fermé, l'appareil ainsi ne devenant comptable automatique qu'à châssis ouvert.

Quant à la pratique de l'analyse chromatique, on me demandera sans doute où se procurer les trois couleurs fondamentales exactes nécessaires à l'analyse ? A cela je répondrai, s'il ne s'agit que de faire des essais comparatifs, que chacun peut se les faire par tâtonnement, en copiant à la gouache les trois couleurs en question du cercle de Chevreul, sûr que je sois pourtant que chacun de nous n'aura pas, en les copiant, une interprétation identique. Cela suffira en pratique cependant, si la condition indispensable d'égalité dans l'intensité de coloration entre les trois couleurs est atteinte, et si l'erreur d'interprétation des couleurs leur laisse encore le caractère de *triade*. Et d'ailleurs la preuve doit suivre chaque essai, car les trois couleurs ne seront bonnes que lorsque les 3 secteurs de 120° de chacune d'elles donneront un cercle entier teinté d'un gris parfaitement neutre.

S'il s'agissait, au contraire, d'essais absolument précis et officiels devant se vérifier en quelque lieu que ce soit, il est évident qu'il faudrait qu'il existât un étalon de chacune des trois couleurs et que tous les types lui eussent été comparés et eussent été authentifiés.

Je terminerai enfin cette étude en prévenant quelques objections que l'on pourrait faire à la méthode chromatique. Pour ne pas troubler la compréhension de cette méthode, j'ai reporté ces objections en ce point au lieu de les élever à leur place.

Comment analyser par cette méthode les couleurs très claires et les couleurs très rabattues ?

Le secteur de 60° destiné à l'échantillon sera quelquefois trop grand dans le premier cas, pour que les 300 degrés restants, couverts entièrement par les deux fondamentales choisies, puissent arriver à la neutralisation. En ce cas, il faudra diminuer la surface de l'échantillon en enfilant dans l'encoche de 60° avec l'échantillon à analyser un autre secteur de carton noir de 5°, 10°, 20°, etc., destiné à réduire la surface visible de l'échantillon, puis rectifier les calculs en conséquence.

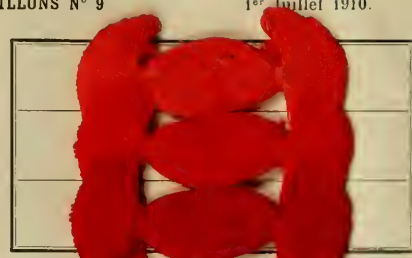
Dans le second cas, pour des couleurs brunes, cachou, gris foncé, noires, celles en un mot qui ont une très faible intensité de coloration, le secteur de 60° va devenir insuffisant, puisque les couleurs fondamentales appelées à la neutralisation vont être constituées par des angles minuscules difficilement mesurables.

En ce cas, on se servira de disques porte-échantillons pouvant supporter des échantillons non plus de 60°, mais de 120° ou de 180°, et si cela ne suffit pas, on supprimera le disque porte-échantillon pour le remplacer par deux disques, l'un de velours noir et l'autre constitué par un disque simple de carton sur lequel on aura collé l'échantillon à analyser.

Enfin, quoique je ne puisse entrer dans la discussion théorique de la méthode chromatique, j'ai le devoir de prévenir une dernière objection, qui semble avoir quelque valeur :

J'ai dit en terminant l'analyse chromatique quantitative de notre échantillon : « La couleur s'est éclaircie de 17 p. 100. »

Nos 1 [illegible] [By.]



Nos 106, 10 [illegible] — Diazo écarlate [illegible] BA extra [By.] (0,75, 1,5 et 3 0/[illegible]

Nos 109, 110 [illegible] Diazo écarlate bril[illegible] 3 BA extra [By.] (0,75, 1,5 et 3 0/0).

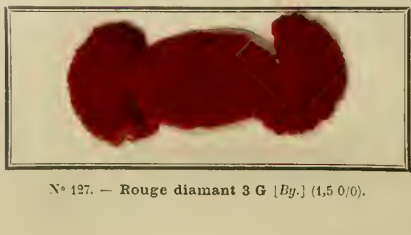
Nos 112, 11 [illegible] — Diazo rouge lu[illegible] 7 BL [By.] (0,75, 1,5 et 3 0/0).

Nos 115, 116 [illegible] igo kaliguèn[illegible] extra [By.] [illegible], 3 et 8 0/0).

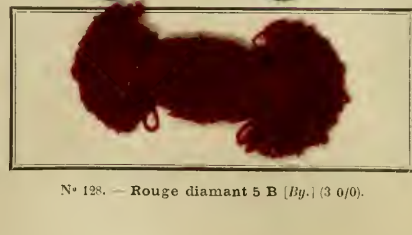
Nos 118, [illegible] — Bleu solide [illegible] BX [By.] (0,5, 1,5, et 4 0/0[illegible]

Nos 121, 122 [illegible] Bleu marine katigu[illegible] extra [By]. (2, 4 et 8 0/0).

Nos 124, 12[illegible]6. — Benzo noir B[illegible] (1, 2 et 3 0/0).



N° 127. — Rouge diamant 3 G [By.] (1,5 0/0).



N° 128. — Rouge diamant 5 B [By.] (3 0/0).

A-t-elle vraiment pâli de cette quantité, parce que c'est ce chiffre qui exprime la différence de luminosité des deux essais avant et après l'insolation? Il n'y aurait aucun doute, et on pourrait l'affirmer, si ce chiffre eût été l'expression de la différence des *luminosités spécifiques* de la couleur avant et après son pâlissement, mais il n'en est pas tout à fait ainsi; nous avons dosé au contraire l'intensité lumineuse totale de trois couleurs *dont deux fondamentales* en plus de notre échantillon, et non la seule luminosité spécifique de celui-ci.

Néanmoins, je crois que, sans commettre d'erreur sensible, étant donné qu'il est de toute évidence que c'est l'insolation qui a provoqué *le changement d'intensité lumineuse totale* que nous avons constaté, et que nous nous sommes servis des mêmes couleurs réactives fondamentales dans les deux cas, que nous pouvons persister, en précisant *la différence* des deux états, à exprimer ce changement par l'expression conventionnelle et logique de *degré d'éclaircissement* qui en langage pratique le dépeint si nettement.

J'ai éprouvé tant de satisfaction à me servir de la toupie chromatique, soit pour dénommer d'une façon nouvelle des couleurs de toutes natures, non seulement sur des fibres variées en tissus et en filés, mais sur des pétales de fleurs, des papiers peints, etc., soit pour évaluer leurs changements après une insolation déterminée, que je ne saurais assez appeler sur ce point l'attention de tous mes collègues, chimistes ou coloristes, et de tous ceux qui fabriquent ou vendent des couleurs ou des produits colorés dont la sensibilité à la lumière a besoin d'être précisée.

Que l'on trouve des défauts, au point de vue scientifique, à la méthode en question, je ne m'en étonnerai point; il est temps cependant que l'on commence à balbutier sur un sujet qui intéresse tant les consommateurs de nos produits teints ou imprimés, que nous avons toujours renseignés erronément, quoique de la meilleure foi du monde.

Que chacun de nous apporte donc sa pierre et ses efforts. Le problème est ardu, mais n'est pas impossible à résoudre.

(*Reproduction interdite.*) PAUL DOSNE.

NOUVELLES COULEURS

ALIZARINE RUBINOL GW. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Ech.*, n°s 103, 104 et 105.)

La solubilité de cette nouvelle marque est encore supérieure à celle de la marque *R*, la nuance est un peu plus jaunâtre. L'unisson et la solidité à la lumière sont très bonnes. La solidité au lavage, au soufrage et au décatissage est satisfaisante. Les acides ternissent la nuance, mais par neutralisation celle-ci revient au ton primitif.

Au foulon, les blancs sont teintés ; il en est de même si on lave fortement.

La teinture s'effectue au bouillon, avec 10 à 15 p. 100 de sulfate de soude et 3 à 5 p. 100, d'acide sulfurique, suivant la nuance.

DIAZO ÉCARLATE BRILLANT BA et 3 BA EXTRA. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, n°s 106 à 111.)

C'est pour remédier à la solubilité insuffisante des anciennes marques *B* et *3 B* pour la teinture en appareil, que les deux nouvelles marques ont été créées. Leur nuance est à peu près semblable ; la teinture, le diazotage et le développement se font de la même façon.

Leur bonne solubilité les fait recommander pour la teinture en appareil.

DIAZO ROUGE LUMIÈRE 7 BL. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, n°s 112, 113 et 114.)

C'est un rouge diazotable, présentant une bonne solidité à la lumière. La teinture du coton se fait en bain additionné de sulfate et de carbonate de soude. On diazote, comme d'habitude, et développe avec le développateur *A*.

La couleur est insensible au fer et au cuivre. La solubilité du colorant permet son emploi dans les appareils. La solidité aux alcalis et au lavage est très bonne.

Les acides minéraux étendus, bleuissent la nuance, laquelle ne change pas par les acides organiques.

INDIGO KATIGUÈNE CLGG EXTRA. (*Farbenfab. v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, n°s 115, 116 et 117.)

La nuance de cette marque est plus verdâtre que celle de l'ancienne marque *CLG* (voir *R G.M. C.*, t. 12, p. 172) ; outre sa bonne solidité à la lumière, au lavage et à la surteinte, *l'indigo CLGG*, comme les marques *CL extra* (voir *R. G. M. C.*, t. 9, p. 159) et *CL B, extra*, présente une résistance intéressante au chlore. Mode de teinture habituel.

BLEU SOLIDE BRILLANT 3 BX. (*Farbenfabriken v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, n°s 118, 119 et 120.)

La nuance de ce colorant direct est plus pure et plus rougeâtre que celle de l'ancienne marque *2 G* (voir *R. G. M. C.*, t. 12, p. 288). La solidité à la lumière est très bonne, celle aux alcalis et aux acides organiques est satisfaisante. Le colorant est recommandé pour les articles coton demandant une grande solidité à la lumière. Mode de teinture habituel.

Bleu marine katiguène FF extra. (*Farbenfabriken v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, n°s 121, 122 et 123.)

La nuance de ce bleu au soufre est plus vive et plus rougeâtre que celle de l'ancienne marque *R extra*. Pour avoir une bonne résistance au bouillon, il faut un traitement au sulfate de cuivre et au bichromate. L'acide sulfurique au dixième fait virer le bleu au brun rouge. La solidité au lavage, aux alcalis et à la lumière est très bonne. Mode de teinture semblable à celui des couleurs katiguène.

Benzo noir HW. (*Farbenfabriken. v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, n°s 124, 125 et 126.)

C'est un colorant substantif bien soluble et par suite unissant bien, qui est recommandé pour la teinture en gris verdâtre ou bleu ardoise, ainsi que pour le nuançage, en vert, d'autres noirs.

Le colorant convient aussi pour la teinture de la mi-laine et la teinture en appareils. Quoique pouvant être diazoté, le benzo noir W n'est recommandé que pour les nuances directes.

Rouge diamant 3 G et 5 B. (*Farbenfabriken v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, n°s 127 et 128.)

Ces deux nouvelles marques font suite à l'ancienne marque *G* (voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 261). Elles présentent une bonne solidité à la lumière et au foulon : le coton, même mercerisé, n'est pas teint, la laine blanche non plus.

La teinture se fait soit sur laine mordancée au préalable, soit par chromatage après teinture.

Outre leur emploi pour la teinture des filés ou tissus devant présenter une bonne solidité au porter, les *rouges diamant 3 G* et *5 B* sont encore recommandés pour l'impression vigoureux.

Le *rouge diamant 3 G* se prête aussi à la teinture des tissus de laine à effets de soie blancs.

Il faut éviter les récipients en fer et en cuivre : le *rouge 5 B* toutefois, supporte bien le cuivre.

Bleus brillants au cuivre BW et GW, Bleu congo brillant 2 RW (*Actiengesel. für Anilin-fabrik.*)

(*Éch.*, n°s 129 à 143.)

Ces bleus complètent les *bleus congo brillants BL*, *BFL* et *5 R* (voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 355, dont ils se distinguent par une nuance vive et leur propriété de teindre facilement la mi-laine.

La solidité à la lumière et aux autres agents est celle des colorants substantifs: un traitement au sulfate de cuivre améliore cette solidité, sans modifier sensiblement la nuance.

La teinture s'effectue en bain alcalin (2 p. 100) de carbonate calciné de sulfate de soude. 1 heure, à 90° C. :

Les *bleus BW* et *2 RW* peuvent teindre à froid. En bain neutre, le coton est teint beaucoup plus foncé que la laine, ce qui permet la teinture de la mi-laine. La soie, en bain de savon, est également peu teinte.

Bleu thiogène nouveau 2 RL. (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Éch.*, n° 144.)

Ce bleu se distingue des anciennes marques *BL* et *JL* (voir *R. G. M. C.*, t. **13**, pp. 195 et 305) par sa nuance plus rouge et plus couverte. Il est bien soluble et unit bien, sa solidité à la lumière est très bien, la solidité au lavage est bonne. La teinture s'effectue en bain de sel marin (40 p. 100), sulfure (10 p. 100) et carbonate de sodium (5 p. 100).

Bleus amido B et GR. (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Éch.*, n°s 145 et 147.)

Les *bleus amido B* et *GR*, en présence d'acide sulfurique, unissent très bien et les nuances bleu marine obtenues sont solides aux alcalis, au frottement, au décatissage, à la lumière et à l'eau. Par contre, ils ne résistent pas du tout au soufrage.

Ils sont recommandés pour la teinture des tissus pour robe ou des tissus légers pour hommes à fils ou à lisière de coton, lequel n'est pas teint.

La teinture se fait en bain bouillant renfermant 10 p. 100 de sulfate de soude et 4 p. 100 d'acide sulfurique.

Noir bleu d'alizarine B. (*Farbwerke v. Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Éch.*, n° 146.)

Cette couleur est destinée à la teinture grand teint de la laine, en bourre, en peigné ou en filé. Il se teint soit sur laine mordancée au préalable au chrome, soit en un seul bain, par chromatage après teinture. L'unisson est très bon, ainsi que la solidité au frottement, au lavage, au décatissage et au foulon. La solidité à la lumière, aux alcalis et au soufrage est bonne. Les effets de coton sont réservés. Les métaux sont sans action ; on peut donc teindre dans des appareils en cuivre.

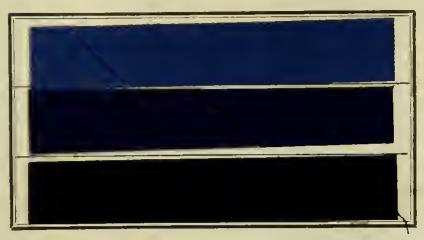
Noirs amido A et AT. (*Farbwerke Meister, Lucius & Brüning.*)

(*Éch.*, n°s 148 et 149.)

Comme les anciennes marques de *noir amido* (voir *R. G. M. C.*, t. **12**, p. 109), les *noirs A* et *AT* teignent la laine en bain acide, la marque *A* en noir bleuté et vif et la marque *AT*, en noir-noir. La solidité à l'eau, au lavage et au foulon est mo-

Nos 129, 130 et 131. — **Bleu brillant au cuivre BW** [*A.*] (1, 3, 5 0/0).

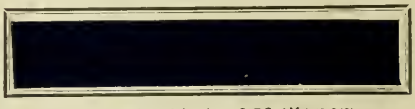
N° 132, 133 et 134. — **Bleu brillant au cuivre BW**, traité au sulfate de cuivre [*A.*] (1, 3 et 5 0/0).



Nos 135, 136 et 137. — **Bleu brillant au cuivre GW** [*A.*] (1, 3 et 5 0/0).

Nos 138, 139 et 140. — **Bleu brillant au cuivre GW** [*A.*] (1, 3 et 5 0/0).

Nos 141, 142 et 143. — **Bleu congo brillant 2 RW** [*A.*] (1, 3 et 5 0/0).



N° 144. — **Bleu thiogène 2 RL** [*M.*] (8 0/0).

N° 145. — **Bleu amido B** [*M.*] (4 0/0).

N° 146. — **Noir bleu d'alizarine B** [*M.*] (1 0/0).

N° 147. — **Bleu amido GR** [*M.*] (4 0/0).

N° 148. — **Noir amido A** [*M.*] (6 0/0).

N° 149. — **Noir amido AT** [*M.*] (6 0/0).

dérée; l'unisson est supérieur à celui des autres marques de noir amido; la solidité à la lumière et au frottement est bonne.

Les *noirs A* et *A T* teignent aussi en bain neutre, d'où leur emploi pour la teinture de la mi-laine. Il se laissent bien ronger, ce qui permet leur usage pour l'impression de la laine.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

ROUEN. — *Séance du 13 mai 1910.*

La séance est ouverte à 5 heures un quart par M. E. Blondel.

Membres présents : MM. E. Kopp, R. Blondel, Labarre, G. Masure, E. Gasly, V. Michel.

M. Blondel donne lecture d'une lettre de M. M. Lemire, se disant dans l'impossibilité d'assister régulièrement aux séances du Comité et offrant pour cette raison sa démission de secrétaire adjoint. Nous regrettons la détermination de notre collègue, qui voudra bien cependant rester membre de notre Comité.

L'ordre du jour appelle un travail manuscrit de M. André Dubosc : *la Mécanique végétale : le Chlorophylle et la lumière solaire*. Étant donné l'importance de ce travail et son caractère spécial, le Comité prie instamment notre collègue de bien vouloir lui-même le présenter à une prochaine séance.

Avis défavorable est donné à la demande de M. Ch. Marie, concernant une participation de la Société à la publication des *Tables annuelles physico-chimiques*.

Un volume : *l'Impression des tissus spécialement à la main* a été offert à la Société par son auteur, M. J. Depierre ; dans cet intéressant ouvrage, l'auteur fait un exposé de la genèse de l'impression des tissus, principalement à la main, dans les différents pays ; il passe en revue les nombreux moyens techniques employés pour l'obtenir, de l'origine de cette industrie jusqu'à nos jours ; l'ouvrage est orné de nombreuses reproductions d'impressions originales de divers pays et de diverses époques.

Le Comité remercie à nouveau M. J. Depierre.

Le Comité s'est ensuite occupé de la donation Schultz et a discuté l'attribution éventuelle d'une annuité à un auteur d'ouvrages de chimie appliquée, pour lui faciliter la continuation de ses travaux et de ses publications.

La séance est levée à 6 heures et demie.

MULHOUSE. — *Séance du 1er juin 1910.*

MM. Ernest Bontemps, dépositaire du pli cacheté n° 896, du 10 juin 1896 ; Culmann et Alt, dépositaires du pli cacheté n° 994, du 7 août 1897 ; Guiterman, dépositaire du pli cacheté n° 1062, du 10 novembre 1898, n'ont pas répondu à la lettre qui leur a été adressée par la Société industrielle les avisant que des renseignements complémentaires étaient nécessaires aux rapporteurs.

Ces déposants sont priés de donner leur adresse dans un délai de deux mois, faute de quoi leurs plis cachetés seront déposés aux archives.

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, E. Nœlting, C. Favre, Th. Stricker, Eug. Wild, Ch. Vaucher, M. Battegay, F.-H. de Niederhausern, Léon Bloch Ch. Weiss, Aug. Romann, Ferd. Oswald; total : 12 membres.

M. Sergei Nikolajewitsch Chrennikow, chimiste à Orekhowo-Zouewo, assiste à la séance.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1° *Nitrocellulose. Nitroglycérines et autres composés nitrés. Procédé d'analyse*. Pli cacheté Bronnert n° 901, du 9 juillet 1896. Rapport de M. E. Wild. — Le rapporteur conclut à l'impression de ce pli au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

2° *Brevets anglais*. — La Société industrielle possède la collection complète des brevets anglais depuis 1826. Le comité de mécanique est d'avis d'aliéner cette collection. On ne conserverait que les brevets datant de moins de 15 ans.

Le comité de chimie estime que cette collection présente un très grand intérêt et émet le vœu qu'elle soit conservée au moins dans le pays. Il charge MM. Weiss et Bloch d'examiner la question.

3° *Programme des prix. Revision*. — Le comité décide d'introduire dans son programme le prix suivant, concernant la correction de la dureté des eaux industrielles :

« Médaille d'honneur pour un procédé d'épuration et de purification des eaux destinées au blanchiment, au savonnage, à la teinture et à l'impression des fibres textiles et des tissus. Ce procédé devra viser l'élimination aussi complète que possible de la dureté (*CaO*, *MgO*), qui cause des pertes considérables de savon, de plus, l'élimination des oxydes du fer et du manganèse qui ternissent les couleurs d'alizarine et les couleurs au tannin et provoquent des taches sur la fibre. »

Les modifications suivantes seront introduites au programme des prix :

Au prix n° 47, dernière phrase : il devra supporter un vaporisage d'une heure, ne pas nuire aux couleurs d'impression, ne pas affaiblir le tissu et avoir fonctionné pendant six mois dans le rayon industriel de la Haute-Alsace.

Au prix n° 54, ajouter : dans un établissement de la Haute-Alsace.

Au prix n° 56 *bis*, ajouter : cet appareil devra être en exercice dans un établissement de la Haute-Alsace.

Au prix n° 57, ajouter : cette application devra être en fonction dans un établissement de la Haute-Alsace.

Au prix n° 58, ajouter : ce procédé devra avoir fonctionné pendant six mois dans un établissement de la Haute-Alsace.

4° *Asssociation générale des chimistes de l'industrie textile*. — Le bureau de cette association adresse à la Société industrielle le compte rendu de sa première séance, dont lecture est donnée au comité.

5° *Industries minières*. — Cette publication, qui paraît dans sa deuxième année, demande l'échange avec le Bulletin de la Société industrielle. Le comité s'en remet pour cette question au Comité de mécanique, la chimie n'y occupant pas une place suffisante.

6° *Laboratoire d'essais du Conservatoire des arts et métiers de Paris*. — Le directeur du laboratoire d'essais, M. L. Guillet, adresse à la Société industrielle son intéressant rapport sur le fonctionnement de cette institution pendant l'année 1909 et qui met en relief l'importance croissante des travaux qui lui sont confiés.

M. Nœlting est chargé de présenter un rapport à ce sujet.

7° *Enlevage sur noir d'aniline au moyen de couleurs opaques à la viscose*. Pli cacheté n° 1094, du 9 mars 1899, par M. Puaux. Rapport de M. Francis

Nœlting. — Le rapporteur conclut à l'impression de ce pli, suivi de son rapport. — Adopté.

8° *Plictho de larte de tentori.* — M. de Niederhäusern donne lecture d'un rapport qu'il a fait sur ce livre.

Le comité en demande l'impression au Bulletin.

9° Le comité demande à la Société l'adjonction comme membre de M. E. Justin-Mueller.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ B. — *Organiques.*

II. — **CELLULOSE (nouveaux dérivés acétylés)**, par M. **V.-J.-A. PAUTHONIER** (B. F. 409465). — Les nouveaux dérivés ont pour caractéristique qu'ils sont constitués par un éther acétique sulfo-gras de la cellulose, obtenu directement en faisant réagir sur cette dernière un mélange d'un acide sulfo-conjugué gras et d'anhydride acétique.

Le produit obtenu est une matière blanche, douce au toucher, non pulvérulente, rappelant par son aspect de fins copeaux de bois ou certains lichens, et qui, réuni en masse, présente une apparence spongieuse.

Facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable, dans le chloroforme, l'acétone, etc., il est particulièrement apte à former des pellicules photographiques et cinématographiques, et est susceptible d'applications variées ; allié au camphre ou à ses succédanés dans des proportions aussi variables que celles usitées dans la fabrication du celluloïd ordinaire, il peut remplacer le celluloïd dans ses diverses applications. Il présente sur la nitro-cellulose ce grand avantage qu'il n'en n'a pas l'inflammabilité.

Suivant les proportions dans lesquelles on fait intervenir les constituants, on obtient des composés plus ou moins souples et plastiques, plus ou moins solubles dans tel ou tel solvant et plus ou moins appropriés à tel ou tel usage spécial.

Voici un exemple d'application du procédé :

Prendre 162 grammes de coton sec et le mettre à réagir avec 460 grammes d'anhydride acétique, 600 à 700 grammes d'acide acétique glacial (l'acide acétique glacial ne sert ici que pour diluer la solution, qui serait trop visqueuse, et pour modérer la réaction) et 5, 10, 20, 50 grammes ou autre quantité de sulforicinate de soude, dont on met l'acide sulforicinique en liberté par une quantité correspondante d'acide sulfurique.

Pour éviter l'échauffement et pouvoir conduire facilement la réaction, il est bon de mélanger l'acide acétique cristallisable, l'acide sulfurique et un tiers seulement environ de l'anhydride avec la cellulose et de n'ajouter le mélange du restant de l'anhydride et du sulforicinate que quand la réaction est commencée et permet déjà un malaxage facile.

Malaxer le mélange, en évitant qu'il ne s'échauffe et abandonner au repos pendant 12 à 18 heures.

La réaction est terminée quand un échantillon prélevé, lavé et séché est soluble dans l'acétone.

Filtrer alors, précipiter par l'eau, traiter par le carbonate de soude, laver à fond et sécher.

Les différents composés obtenus par le présent procédé sont de la formule générale suivante :

$$(C^6H^{10}O^5)^n\ (C^2H^3O)^n\ (C^{18}H^{33}O^2SO^4)^n,$$

d'après la réaction :

$$(C^6H^{10}O^5)^n + ((C^2H^3O)^2O)^n + (C^{18}H^{33}O^2Na^2SO^4)^n + H^2SO^4)^n = (C^6H^9O^5)^n\ (C^2H^3O)^n\ (C^{18}H^{33}O^2SO^4)^n + (Na^2SO^4)^n + (H^2O)^n.$$

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ B. — *Organiques.*

III. — **MATIÈRES COLORANTES (Phénomènes protochimiques dans les solutions de —)**, par **F. WEIGERT** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 164; 1910).

Lorsqu'on agite dans une atmosphère d'azote, à la température de 15° et en présence des rayons d'une lampe à arc à mercure, des solutions de violet de méthyle, de vert malachite, et de sels ammoniums d'uranine, d'érythrosine G, d'érythrosine et de phloxine, on constate, sauf dans le cas du violet de méthyle, une diminution de pression; si l'on remet ces solutions dans l'obscurité, on retrouve la pression primitive. Il est probable qu'il se produit des réactions chimiques, car la phloxine devient beaucoup plus jaune et perd presque entièrement sa fluorescence, l'uranine devient plus foncée, et les érythrosines deviennent un peu plus foncées et un peu plus bleues. L'eau étant soumise au même traitement, on n'observe aucune absorption d'azote. L'auteur admet que, sous l'influence de la lumière, il se forme dans les solutions des noyaux de condensation, qui auraient la propriété de condenser l'azote à leur surface sous une très grande concentration. Dans le cas de l'érythrosine G, il ne se produit aucun changement de coloration, lorsqu'on remplace l'azote par l'air. Il est probable que l'absorption de l'oxygène par les leucobases, en grand excès par rapport à la quantité nécessaire à leur oxydation, est un phénomène de même nature.

P. CARRÉ.

III. — **MATIÈRES COLORANTES (Action de la lumière sur les —)**, par M. **K. GEBHARD** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 820; 1910).

L'auteur a déjà montré (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 2484, 1909) que l'altération des matières colorantes à la lumière était accompagnée de la formation de peroxydes. Celle-ci est confirmée par de nouvelles recherches.

La présence de peroxydes est démontrée par l'action du colorant ou du tissu teint exposé à la lumière sur la solution d'iodure de potassium acidulée et additionnée d'amidon, laquelle se colore en bleu, tandis qu'il ne se produit aucune coloration avec le même colorant maintenu dans l'obscurité. Cet essai ne peut servir à déterminer exactement la quantité de peroxyde formé, car l'iode mis en liberté par le peroxyde est en partie fixé sur la fibre. La présence de peroxydes peut encore se déceler facilement par la réaction de Vanino (*Berl. Ber.*, t. **33**, p. 1048; 1900), c'est-à-dire par la coloration bleue, que donne la solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré. Pour le dosage du peroxyde, on peut s'adresser au permanganate de potassium.

En recherchant l'influence des diverses parties du spectre sur les matières colorantes, on constate que ce sont les lumières de couleurs complémentaires du colorant qui produisent le plus de peroxyde. La quantité de peroxyde formé dépend en outre de la fibre, du mor-

dant et de l'humidité ; elle augmente en présence du platine, dont l'action catalytique se manifeste auss dans ce cas. Dans certains cas, il est possible de régénérer le colorant primitif; ainsi, lorsqu'on partage en deux portions une solution d'alizarine exposée à la lumière jaune, que l'on soumet l'une de ces portions à la lumière bleue, et que l'on prolonge l'action de la lumière jaune sur l'autre portion, on constate que la proportion de peroxyde de cette dernière augmente, tandis que la quantité de peroxyde renfermée dans la solution soumise à la lumière bleue a diminué.

Le plus souvent la teinte des peroxydes formés est la même que celle des colorants, parfois elle est plus foncée. La solution du peroxyde du vert malachite est noir verdâtre et non transparente ; on peut l'obtenir artificiellement en chauffant au bain-marie la solution de vert malachite additionnée d'eau oxygénée ; en additionnant ensuite la solution de sel de Glauber, on peut isoler le peroxyde à l'état solide.

Ces peroxydes sont décomposés par les rayons bleu, violet et ultra-violet. Quand la fibre s'empare de l'oxygène du peroxyde, il peut se produire ultérieurement une combinaison des produits de réduction du peroxyde et de la fibre modifiée, ce qui réalisera une fixation plus intime du colorant sur la fibre.

Si l'on soumet à la lumière, une solution d'alizarine à l'action d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau, on constate que les proportions d'hydrogène et d'oxygène restant sont de : 6/1 après 10 heures, 4/1 après 17 heures, 3,5/1 après 20 heures et 3/1 après 28 heures. La solution se décolore de plus en plus. Ces résultats montrent que le peroxyde formé d'abord produit ensuite une oxydation plus avancée de la matière colorante, en donnant des composés de destruction incolores. On pourrait se demander si la destruction de la matière colorante n'est pas due à la formation première d'eau oxygénée. Les réactions constatées par l'auteur montre qu'il faut rejeter cette hypothèse et qu'il s'agit bien d'une autoxydation.

Cette autoxydation se produit très probablement par l'action d'ions perhydroxylés OOH, qui se formeraient à partir des ions de l'eau et de la molécule d'oxygène, suivant :

$$O - O + \overset{+}{H} + \overline{O}H \rightleftarrows HOOOH \rightleftarrows OH + OOH.$$

Cette façon de voir est en accord avec l'expérience suivante : Si l'on expose à la lumière une solution alcaline d'alizarine dans laquelle passe le courant électrique, on constate que la proportion de peroxyde formé est plus grande à l'anode (où il existe une quantité plus grande d'ions OOH) qu'à la cathode.

P. CARRÉ.

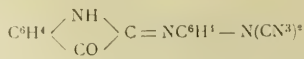
III. — **COPULATION AZOÏQUE (Influence des ions hydroxyles sur la —)**, par M. **G. HELLER** (*Journ. f. Prakt. Chem.*, t. **81**, p. 184 ; 1910).

L'action du chlorure de diazobenzène (3 molécules) sur le phénol (1 molécule), en présence d'un excès variable de soude caustique, fournit un mélange en proportions variables de bis-benzène-azo-phénol et de tris-benzène-azo-phénol. Quand la proportion d'alcali augmente, la quantité de bis-benzène-azo-phénol formé augmente également, tandis que la quantité de tris-benzène-azo-phénol diminue. La diminution de ce dernier est beaucoup plus grande que l'accroissement du premier ; ce que l'auteur attribue à la formation de produits secondaires facilement solubles, probablement des dérivés O-azoïques.

P. CARRÉ.

III. — **ISATINE (Réparation de l'anile et du p-diméthylamino-anile de l'—)**, par MM. **R. PUMMERER** et **M. GOETTLER** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 4269 ; 1910).

Les auteurs ont trouvé que les dérivés nitrosés aromatiques réagissent en solution aqueuse sur l'acide indoxylique pour donner des aniles-2 de lisatine ; ce qui permet de passer facilement de l'indoxyle à l'isatine. Le nitrosobenzène et l'acide indoxylique réagissent en solution aqueuse pour former l'*anile-2 de l'isatine*, mais, en présence de soude à 10 p. 100, il se produit un colorant violet, l'anile du rouge indigo, en même temps qu'un peu d'indigo. Dans les mêmes conditions, la nitrosodiméthylaniline et l'acide indoxylique fournissent une matière colorante bleu violet et beaucoup d'indigo, mais, en solution neutre ou facilement alcaline, il se forme un produit intermédiaire rouge bleu, qui, même par cristallisation, se transforme en *p-diméthylamino-anile-2 de l'isatine*



qui cristallise dans l'acétone en prismes verts à reflet métallique, et qui forme un chlorhydrate bleu et un chlorhydrate jaune. Hydrolysé par les acides dilués, il fournit de l'isatine, ainsi d'ailleurs que le produit intermédiaire rouge bleu.

P. CARRÉ.

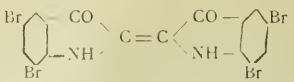
III. — **INDICAN (Préparation de l'—)**, par M. **H. TER MEULEN** (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. **28**, p. 339 ; 1909).

Perkin et Bloxam ont décrit une méthode d'extraction de l'indican des feuilles de l'indigofera au moyen de l'acétone ; ils ont obtenu des rendements élevés et en concluent que la méthode d'extraction à l'eau bouillante de Hoogewerff et de l'auteur donnent des résultats beaucoup trop faibles. Ce désaccord n'est qu'apparent et provient, suivant l'auteur, de ce qu'il employait des feuilles fraîches de l'*Indigofera leptostachya* et du *Polygonum tinctorium* de Delit, tandis que Perkin et Bloxam se sont servi, des feuilles sèches de l'*Indigofera sumatrana* des Indes. Un même échantillon traité par la méthode de l'auteur accuse 2,7 p. 100, alors que Perkin et Bloxam ont trouvé 3,166 p. 100. L'indican anhydre fond, suivant l'auteur, à 180° et, suivant Perkin et Bloxam, à 178-179°.

P. CARRÉ.

III. — **TÉTRABROMO et TÉTRACHLORO-5.7.5'.7'-INDIGOS (Synthèse de —)**, par M. **DAVAILA** (*Compt. Rend.*, t. **149**, p. 1383 ; 1909).

Le *tétrabromo-5.7.5'.7'-indigo*



s'obtient en réduisant à froid la solution benzénique du chlorure de l'isatine dibromée, au moyen d'une solution acétique d'acide iodhydrique.

Il est peu soluble dans l'acide acétique glacial, plus soluble dans l'acide sulfurique, dans le nitrobenzène et dans le xylène. Il cristallise dans le xylène ou le nitrobenzène en petits cristaux violets. Le spectre d'absorption de ce composé dissous dans le xylène présente dans le rouge, une bande d'absorption estompée vers le

bord droit et dont l'axe correspond à $\lambda = 611,5$; si l'on emploie le nitrobenzène comme dissolvant, la bande se déplace vers le rouge, l'axe correspond alors à $\lambda = 620$. La constitution de ce tétrabromindigo résulte de celle de la dibromisatine établie par Grandmougin (*Berl. Ber.* t. **42**, n° 16, 1909).

Le *tétrachloro-5.7.5'.7'-indigo* s'obtient d'une manière analogue à partir de l'isatine déchlorée. Il forme une poudre plus violette que l'indigo tétrabromé et présente la même solubilité. Le spectre d'absorption de l'indigo tétrachloré, dissous dans le xylène, présente une bande d'absorption, dont l'axe correspond à $\lambda = 604,5$; l'axe déplacé, dans la solution de nitrobenzène, correspond à $\lambda = 615$.

La constitution de ce composé résulte du fait que l'isatine déchlorée employée pour sa préparation donne, par fusion avec la potasse, de l'aniline déchlorée-2-4 fusible à 63-64°.

P. CARRÉ.

III. — **TÉTRACHLORO-5.7.5'.7'-INDIGO (Synthèse du —)**, par M. **OBERREIT** (*Compt. Rend.*, t. **150**, p. 282 ; 1910).

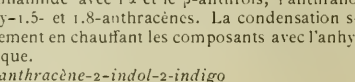
L'auteur confirme la constitution du tétrachloro-indigo obtenu par Danaila. (*Compt. Rend.*, t. **149**, p. 1383 ; 1909). Ce tétrachloro-indigo est identique avec celui obtenu à partir de l'acide dichlorophénylglycine-carbonique (*Brev. franç.*, 315180; 1901), formé par chloruration directe de l'acide phénylglycine-*o*-carbonique ; l'acide dichlorophénylglycine-*o*-carbonique étant lui-même identique avec celui que l'on obtient à partir de l'acide dichloro-3.5-anthranilique (*Brev. franç.*, 401506).

P. CARRÉ.

III. — **COLORANTS INDIGOÏDES DE LA SÉRIE DE L'ANTHRACÈNE**, par MM. **A. BEZDZICK** et **P. FRIEDLANDER** (*Mon. Chem.*, t. **31**, p. 871 ; 1909).

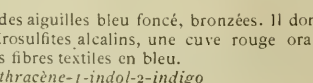
Un certain nombre de colorants indigoïdes ont été préparés par condensation du chlorure d'isatine ou de l'isatinanilide avec l'α et le β-anthrols, l'anthranol, les dioxy-1.5- et 1.8-anthracènes. La condensation se fait facilement en chauffant les composants avec l'anhydride acétique.

L'*anthracène-2-indol-2-indigo*



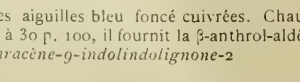
forme des aiguilles bleu foncé, bronzées. Il donne avec les hydrosulfites alcalins, une cuve rouge orangé, qui teint les fibres textiles en bleu.

L'*anthracène-1-indol-2-indigo*



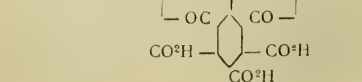
forme des aiguilles bleu foncé cuivrées. Chauffé avec la soude à 30 p. 100, il fournit la β-anthrol-aldéhyde-1.

L'*anthracène-9-indolindolignone-2*



obtenu par action du pentachlorure de phosphore en solution benzénique sur l'anthranolisatine, cristallise en tables rouge brun à reflets métalliques. Il donne une cuve jaune orangé, qui devient rouge, par exposition à l'air.

L'*oxy-5-anthracène-2-indolindigo-2*



forme des aiguilles bleu foncé et donne une cuve rouge orangé, qui teint les fibres textiles, en bleu violet.

P. CARRÉ.

III. — **SELS COLORÉS DES BASES DE SCHIFF (Sels des bases formées par condensation de la *m*-aminodiméthylaniline et de la *m*-aminodiéthylaniline avec les aldéhydes aromatiques)**, par M. **F. P. MOORE** (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. **32**, p. 382 ; 1910).

L'auteur a déjà montré (*J. Am. Chem. Soc.*, t. **30**, pp. 394 et 1001 ; 1908) que les dérivés benzylidéniques du type

$$R.CH = N - C^6H^4N\,(R'\,R'')$$

s'unissent avec l'acide chlorhydrique suivant deux proportions pour former des chlorhydrates rouge foncé et jaune.

Il a effectué de nouvelles recherches afin de déterminer si la différence de couleur de ces sels est due à ce que les sels foncés possèdent une constitution quinoïdique. C'est pourquoi il s'est adressé aux dérivés méta qui prennent difficilement la constitution quinonique ; tandis que les bases précédemment employées étaient des dérivés para, lesquels donnent très facilement des sels de nature quinonique.

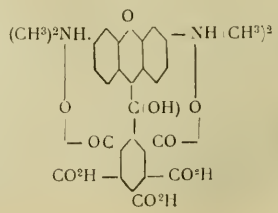
La *m*-aminodiméthylaniline et la *m*-aminodiéthylaniline se condensent facilement avec les aldéhydes benzoïque, anisique, cinnamique et avec le pipéronal pour former des composés qui, après traitement par l'acide chlorhydrique, donnent toujours des sels faiblement colorés. Cela semble indiquer que les sels fortement colorés des dérivés para correspondants possèdent une structure quinonique; mais l'argument n'est pas décisif, car ces bases méta sont polymérisées et n'ont été obtenues qu'à l'état amorphe.

P. CARRÉ.

III. — *M.* **AMINOPHÉNOL (Produits de condensation avec l'acide mellique. Rapports entre la couleur, la fluorescence et la constitution de ces composés)**, par MM. **OSWALD SILBERRAD** et **Ch. SMART ROY** (*J. Amer. Chem. Soc.*, t. **32**, p. 189 ; 1910).

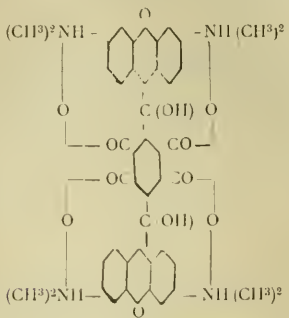
La condensation de l'acide mellique avec le *m*-aminophénol et avec le diméthyl-*m*-aminophénol fournit des combinaisons qui sont des matières colorantes, qui sont fluorescentes et qui ne possèdent pas la structure quinonique, car ces bases forment des sels sans élimination d'eau.

Lorsqu'on chauffe 2 molécules de base avec une molécule d'acide mellique à 160-170°, on obtient des *dérivés monoxanthyliques* du type :



qui possèdent la structure lactonique, qui sont facilement solubles dans les alcalis, qui se laissent facilement éthérifier ; leurs solutions alcalines sont brun foncé avec fluorescence verte ou brune. Ils teignent la laine et la soie en rouge violet.

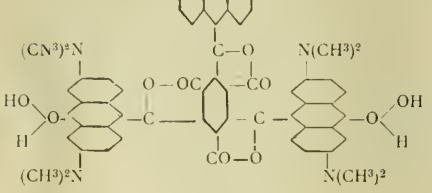
Si l'on emploie 4 molécules de base pour une molécule d'acide mellique, on obtient des *dérivés dixanthylïques* du type :



de constitution et de propriétés analogues aux précédents.

Ils teignent la laine et la soie en rouge mauve.

Enfin lorsqu'on condense 6 molécules de base avec une molécule d'acide mellique, à la température de 180° (8 heures), on obtient des *dérivés trixanthylïques* du type :



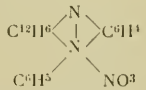
Ces derniers sont des poudres amorphes violet foncé, insolubles dans la majeure partie des solvants usuels et dans les alcalis ; leur solution alcoolique est rouge foncé avec fluorescence brune. Ils forment des sels avec 3 HCl et 6 HCl, sans élimination d'eau. Ils teignent la laine et la soie en rouge mauve.

Pour expliquer la fluorescence de ces composés, on ne peut faire intervenir la tautomérie des formes quinonique et lactonique ; car la chaîne lactonique est très stable.

P. CARRÉ.

III. — **ACÉNAPHTÈNE (Recherches dans la série de l' —)**, par MM. **F. ULLMANN** et **E. CASSIRER** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 439; 1910).

L'acénaphtène étant actuellement un produit commercial, on peut maintenant songer à l'utiliser pour la préparation des matières colorantes. Les auteurs l'ont transformé en acide naphtalique et en naphtostyrile. La condensation de l'acénaphtène-quinone avec les *o*-diamines fournit des matières colorantes, mais celles-ci sont moins solides que celles obtenues avec la phénanthrènequinone. Lorsqu'on chauffe l'acénaphtène avec une solution acétique d'*o*-aminodiphénylamine, et que l'on traite la solution aqueusee diluée par quelques gouttes d'acide nitrique, on obtient le *nitrate de phénylacénaphtophènazonium*.

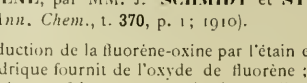


qui cristallise par refroidissement et qui teint le coton mordancé au tannin, en jaune citron. Le *dérivé chloré-3*, préparé de même façon au moyen de la chloro-5-amino-2-diphénylamine et de l'acénaphtènequinone, teint le coton mordancé au tannin en jaune verdâtre. Le *chlorure d'amino-2-phénylacénaphtophènazonium*, obtenu par condensation de l'acénaphtènequinone avec le diamino-2.4-diphénylamine, teint le coton mordancé au tannin, en rouge bordeaux.

P. CARRÉ.

III. — **RECHERCHES DANS LA SÉRIE DU FLUORÈNE**, par MM. **J. SCHMIDT** et **STÜTZEL** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **370**, p. 1; 1910).

La réduction de la fluorène-oxine par l'étain et l'acide chlorhydrique fournit de l'oxyde de fluorène ; mais si la réduction est faite au moyen de zinc et d'acide acétique, on obtient l'*amino-9-fluorène*. La nitration du dérivé acétylé de ce dernier fournit une dinitro-1-8-fluorènone, qui, réduite par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique, donne l'*amino-1-oxy-9-fluorène*, substance rouge fusible à 154°.



L'amino-1-oxy-9-fluorène diazoté, puis copulé avec différentes substances, fournit des colorants azoïques qui teignent la laine en bain acétique et le coton en bain alcalin. La matière colorante formée avec le β-naphtol teint la laine en brun et le coton en brun pâle ; dans les cas de l'α-naphtol, le colorant obtenu teint la laine en violet et le coton en brun pâle ; si l'on emploie le naphtonate de soude, on obtient un colorant qui teint la laine en brun rouge et le coton en brun pâle.

La réduction de la dinitro-1-7-fluorène-oxime par la poudre de zinc et l'acide acétique fournit le *diamino-1-9-fluorène*. Celui-ci diazoté et copulé avec l'α-naphtol donne un colorant qui teint la laine en gris et le coton en rouge cerise foncé ; dans le cas du β-naphtol, le colorant formé teint la laine en brun foncé et le coton en rouge framboisé clair ; le colorant obtenu avec le naphtonate de soude teint la laine en brun orangé et le coton en brun clair.

P. CARRÉ.

III. — **INDANTHRÈNE ET FLAVANTHRÈNE (Action de l'acide nitrique sur le flavanthrène, et remarques sur l'analyse élémentaire de substances riches en carbone et difficilement combustibles)**, par MM. **K. HOLDERMANN** et **R. SCHOLL** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 340; 1910).

Le flavanthrène, soumis pendant huit heures à l'ébullition avec l'acide nitrique (10 parties, $d = 1,52$) et l'acide sulfurique concentré (4 parties), fournit au moins trois composés différents. Le moins soluble dans l'acide nitrique a seul été étudié. C'est une substance micro-

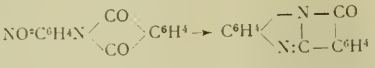
cristalline jaune $C^{28}H^{8}O^{10}N^{6}$, regardée comme une dinitrodinitrosodioxyflavanthrène. Déduit par l'hydrosulfite de soude ou par le sulfure d'ammonium, elle donne le *tétra-aminodioxyflavanthrène*, qui se présente sous la forme d'une masse couleur cuivre ressemblant à l'indigo et qui se dissout dans les cuves à l'hydrosulfite comme le flavanthrène. Les teintures sur coton non mordancé deviennent bleu foncé à l'air, vertes sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et reprennent leur teinte bleu foncé primitive par le lavage. Lorsqu'on chauffe le coton teint avec l'eau de brome, il se produit une teinte noire inaltérable aux acides. Par ébullition avec l'aniline, le dinitrodinitrosodioxyflavanthrène donne le dianilidodinitrosodioxyflavanthrène, qui donne une cuve bleu foncé à l'hydrosulfite et qui teint le coton en un bleu non altérable à l'air, tournant au vert par l'acide chlorhydrique, mais inaltérable par l'acide acétique. En remplaçant l'aniline par la *p*-toluidine dans la réaction précédente, il se forme une substance bleu noir, insoluble à chaud dans les hydrosulfites alcalins.

Tous ces dérivés du flavanthrène brûlent difficilement, et on obtient souvent des chiffres trop bas lorsqu'on en fait l'analyse élémentaire, et aussi dans le dosage de l'azote, car le charbon résiduel difficilement combustible est azoté. On obtient des résultats exacts en effectuant les analyses suivant la méthode de Deunstedt.

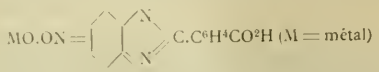
P. CARRÉ

III. — **BENZOYLÈNEBENZIMIDAZOL**, par MM. **H. RUPE** et **K. G. THIES** (*Berl. Ber.*, t. **42**, p. 4287; 1910).

La réduction de l'anile o-nitrophtalique (obtenue par condensation de l'o-nitraniline avec l'anhydride phtalique en présence d'acétate de soude fondu) par le fer et l'acide acétique glacial ou par l'hydrosulfite de soude fournit le *benzoylènebenzimidazol*



qui cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 212-213°. Les auteurs ont préparé un grand nombre de dérivés de cette substance. Suivant le procédé de nitration, elle peut donner deux dérivés nitrés. La solution dans l'anhydride acétique, additionnée d'acide nitrique, fournit un *dérivé nitré* fusible en se décomposant à 280° et qui tient la laine et la soie en jaune citron en bain acide; lorsqu'on traite ce dérivé nitré par un alcali, le produit obtenu, après précipitation par un acide soumis à l'ébullition avec l'anhydride acétique, donne l'*acide nitrophénylbenzimidazol-o-carbonique*, lequel teint la laine et la soie en vieil or en bain neutre, et en jaune citron en bain acide; les auteurs attribuent à cette matière colorante la formule de constitution :



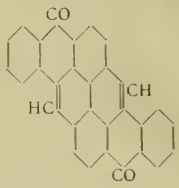
Si le benzoylènebenzimidazol est d'abord ajouté à l'acide nitrique dans lequel on verse ensuite goutte à goutte de l'anhydride acétique, on obtient un second dérivé nitré, qui, réduit par l'hydrosulfite de soude en solution acétonique, fournit le *dérivé aminé* correspondant qui teint la laine et la soie en jaune orangé et le coton mordancé au tannin en brun rouge foncé. Ce dérivé aminé, diazoté et copulé sur résorcine, fournit une matière colorante azoïque qui teint directement le coton en orangé ; copulé avec le dioxy-2.7-naphtalène, le diazoïque donne une matière colorante rouge. Les teintures obtenues sont assez solides à la lumière et au lavage.

L'anile *o*-aminophtalique, obtenue par réduction de l'anile o-nitrophtalique avec l'hydrosulfite de soude, en solution acétonique, diazotée et copulée avec la résorcine, fournit une couleur azoïque qui ne teint que très faiblement le coton.

P. CARRÉ.

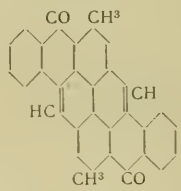
III. — **PYRANTHRONE** (**Dérivés de la série du —**), par M. **R. SCHOLL** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 346; 1910.

La *pyranthrone*, connue dans le commerce sous le nom de *orange d'or d'indanthrène*, répond à la constitution :



On l'obtient par une ébullition de deux heures du diméthyl-2.2'-dianthra-1.1'-quinonyle avec la potasse alcoolique, et oxydation de l'hydro-dérivé formé par un courant d'air. Ce composé se présente en aiguilles brunes. Il donne avec l'hydrosulfite une cuve pourpre qui teint le coton en rouge pourpre, cette teinte devenant rouge orangé après lavage à l'air. La condensation du diamino-diméthyl-2.2'-dianthra-1-1' quinonyle fournit vraisemblablement une *diaminopyranthrone* analogue, qui teint le coton en tons violets devenant brun foncé à l'air. La bromuration de la pyranthrone fournit un dérivé bromé qui teint le coton en un violet plus rouge que la pyranthrone. Traitée par l'acide nitrique, la pyranthrone est en partie nitrée et en partie oxydée ; le produit obtenu teint le coton en un violet qui devient bleu vert à gris bleu à l'air. La pyranthrone réduite par le phosphore et l'acide iodhydrique, fournit le *pyranthrène* (CH à la place de CO et CH^2 à la place de CH dans la formule ci-dessus).

La *diméthyl-4-4 pyranthrone*



se prépare au moyen de la diméthyl-1.-3-anthraquinone. Celle-ci, traitée par le mélange d'acides sulfurique et nitrique, est transformée en nitro-4-diméthyl-1.3-anthraquinone (avec un peu du dérivé dinitré-2.4) que l'on réduit en dérivé aminé correspondant. Ce dernier est transformé, par l'intermédiaire de son diazoïque en iodo-4-diméthyl-1.3-anthraquinone, qui, chauffé avec la poudre de cuivre, donne le tétraméthyl-2.4.2.4'-dianthra-1.1'-quinonyle. Ce dérivé tétraméthylé, soumis à l'ébullition avec la potasse alcoolique et oxydé par un courant d'air, donne la diméthyl-4-4'-pyranthrone, aiguilles rouge orangé, donnant avec l'hydrosulfite de soude une cuve rouge pourpre

qui teint le coton en rouge pourpre, la teinture devient jaune d'or par exposition à l'air, et jaune orangé quand on la traite par l'eau de brome.

P. CARRÉ.

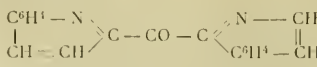
III. — **BLEU DE MÉTHYLÈNE**, par MM. **P. LANDAUER** et **H. WEIL** (*Berl. Berl.*, t. **43**, p. 198 ; 1910).

Le bleu de méthylène, traité en solution alcoolique par la phénylhydrazine à la température ordinaire, est réduit en un dérivé leuco, fusible à 185°. Cette substance n'est pas oxydée dans une atmosphère exempte d'acide, même par l'oxygène pur ; et en liqueur alcaline elle n'est pas oxydée non plus par le permanganate de potassium et par l'eau oxygénée. Traitée par l'éthylate de sodium, elle donne un sel de sodium (Na fixé sur N_1, mais elle ne peut être nitrée. Le dérivé nitré de ce composé leuco a été obtenu par l'action de la phénylhydrazine sur le vert de méthylène ; il fond à 146-147°.

P. CARRÉ.

III. — **ROUGE QUINOLÉINE**, par MM. **E. VON GERICHTEN** et **L. KRANTZ** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 128 ; 1910).

L'oxydation du rouge quinoléine en solution aqueuse chaude par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique fournit de l'aldehyde benzoïque et une base nouvelle, qui, traitée par la potasse concentrée, donne de l'isèquinoléine et un acide, qui est probablement l'acide quinaldique. La constitution probable de cette base est la suivante :



$$C^{21}H^{20}O^{12} + H^2O = C^{15}H^{10}O^7 + C^6H^{12}O^6$$

Elle fond à 125° et donne une oxime.

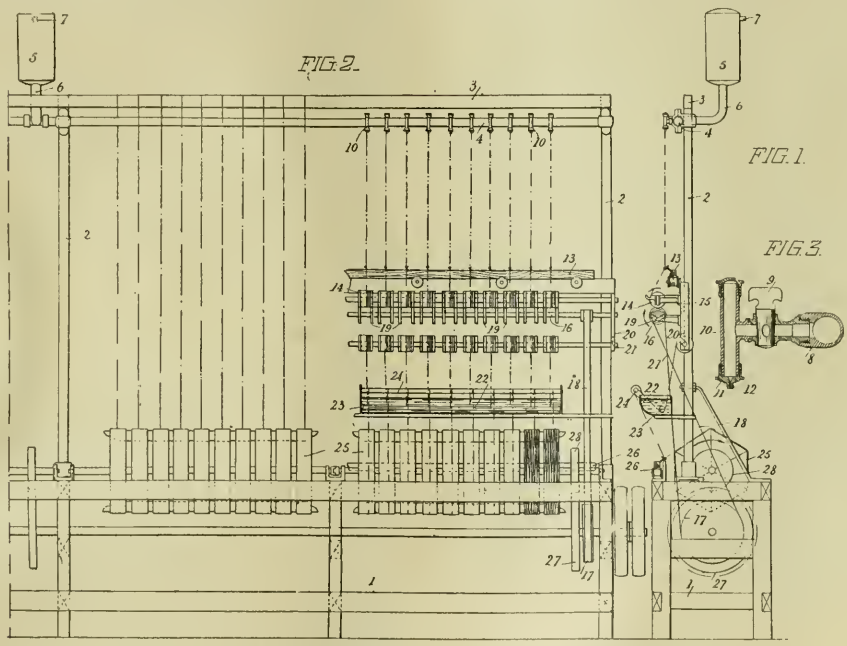
P. CARRÉ.

IV. — FIBRES TEXTILES

§ B. — *Artificielles.*

IV. — **SOIE ARTIFICIELLE (Filage de la —)**, par M. **B. LOEWE** (B. F. 403242 et 403243). — Dans l'appareil représenté en figure 1, 2 et 3, un châssis inférieur 1 porte des tiges 2, reliées entre elles par une barre horizontale 3 et par une rampe 4 de façon à constituer un châssis vertical. La rampe 4 est reliée par un tuyau 6 à un récipient étanche 5, placé au-dessus d'elle et fixé au bâti vertical.

Le récipient 5 porte en outre, à sa partie supérieure, un départ 7, auquel s'adapte une conduite d'alimenta-



Appareil pour le filage de la soie artificielle.

tion non représentée. La rampe 4, munie d'un certain nombre de tubulures 8 auxquelles sont fixés des robinets 9, portant chacun une filière 10. Celles-ci sont fermées à leur partie supérieure et portent à leur partie inférieure les filières proprement dites, formées par des bouchons 11, munis chacun d'un canal 12 évasé vers l'intérieur de la filière et débouchant à l'extérieur par une ouverture très fine (fig. 3). On pourrait aussi utiliser pour le filage des filières débouchant à l'extérieur par un certain nombre d'ouvertures de façon à former plusieurs fils que l'on réunit avant la bobine. Verticalement au-dessus de chaque filière est disposé un va-

et-vient 13, placé en regard d'un corps de bobine 14. Ces bobines sont portées par des consoles 15, solidaires du bâti vertical et munies à cet effet d'encoches ouvertes vers le haut. Au-dessous de ces consoles, le châssis vertical porte un axe horizontal 16 actionné par une poulie 17 au moyen d'un câble 18. L'axe 16 porte un certain nombre de disques 19 fixés sur lui et qui correspondent par leur nombre et par leur position aux corps de bobines 14. Ces bobines viennent s'appliquer sur des disques 19, ce qui a pour effet d'entraîner les bobines par frottement. Au châssis vertical sont fixées des lames 20, munies d'encoches obliques 21 destinées à recevoir les axes des bobines 14, lesquels peuvent tourner librement dans ces encoches.

Au-dessous des encoches 21 sont disposés un certain nombre de bacs 22, à l'intérieur desquels est disposée une poulie 23, constituée par exemple par une baguette de verre; une seconde poulie 24 est placée extérieurement et verticalement au bac.

Enfin des guindres 25 sont portés par le châssis inférieur 1, ainsi que des va-et-vient 26, placés en regard des guindres. Ces derniers sont actionnés au moyen de roues d'engrenages 27, 28, qui leur transmettent le mouvement de l'arbre de commande et de machine.

Le fonctionnement du dispositif est le suivant : la matière première (solution de cellulose, etc.), destinée à être filée de manière à constituer le fil de soie artificielle, est introduite sous pression convenable par le tuyau 7 dans le récipient 5 et en ressort par le tuyau 6 pour se rendre dans la rampe 4 qu'elle remplit. De là, et en admettant que les robinets 9 soient ouverts, la matière première pénètre dans les filières 10, d'où elle s'échappe en fils ténus par les orifices 12.

L'extrémité de ces fils est fixée aux bobines 14 entraînées par frottement, qui opèrent sur les fils une légère traction. Le filage se fait donc sous l'action combinée de la pression opérée sur la matière première en amont de la filière et de la traction opérée sur le fil en aval de celle-ci. Lorsque la quantité désirée de fil est enroulée sur la bobine 14, on ferme le robinet 9.

Quand le fil est suffisamment « reposé », on enlève les corps de bobines de leurs paliers et les place dans les encoches 21 des plaques 20, dans lesquelles elles peuvent tourner librement. On saisit l'extrémité du fil que l'on introduit dans le va-et-vient correspondant 26 en passant sous la poulie 23 à l'intérieur du bac 22 et sur la poulie 24. Cette extrémité est fixée ensuite au guindre 25, sur lequel le fil est enroulé pour former autant de flottes qu'il y a de bobines.

Le bac 22 contient de l'eau destinée éventuellement à hydrater la matière constituant le fil et à permettre de récupérer l'alcool ayant servi à sa fabrication. En disposant plusieurs bacs à eau dans le parcours du fil, on pourra réaliser une récupération méthodique de l'alcool. On pourrait d'ailleurs supprimer les bacs à eau sans rien changer à la portée de la présente invention, le but auquel ils sont destinés ne faisant pas partie du filage proprement dit.

Le même appareil sert à recouvrir de soie artificielle la soie naturelle.

V. — BLANCHIMENT

V. — NOTE SUR LE DÉPAREMENTAGE DES TISSUS DE COTON, par M. Ed.-JUSTIN-MULLER (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, p. 96; 1910.

Ayant eu l'occasion de m'occuper dans différentes maisons du déparementage de tissus de coton, j'ai fait dans un grand nombre d'usines une enquête sur l'état du déparementage après le lessivage des tissus, par conséquent avant le passage en solutions d'hypochlorites, etc.

Je suis arrivé à faire cette étude par suite de l'observation d'inégalités de nuances en teignant des tissus blanchis par teinture directe et par la constatation faite que ces inégalités provenaient d'un déparementage incomplet. En effet, en déparementant à nouveau d'une façon méthodique une partie de ces tissus et en teignant ensuite, les inégalités précédemment observées ne se produisaient plus.

Les irrégularités signalées étaient produites par une mauvaise circulation pendant le lessivage, qui déplaçait les féculants en les fixant par endroits davantage qu'à d'autres.

Pour compléter mon étude, j'ai fait au laboratoire des essais comparatifs entre les différents agents ayant une influence directe sur les féculants.

Dans le tableau *A* je donne le résultat de l'examen des tissus essayés, en indiquant pour chaque cas aussi exactement que possible les traitements subis.

Comme dans chaque usine les traitements, par suite des conditions locales, etc., diffèrent toujours plus ou moins les uns des autres, les résultats obtenus par l'examen de ces divers tissus ne sont pas strictement comparatifs; ils le sont plus ou moins pour des méthodes différentes pratiquées dans la même usine, aussi j'ai classé les tissus examinés usine par usine. Ce qui de l'ensemble à première vue est frappant, est la grande résistance qu'offrent aux lessivages les corps amylacés incorporés dans la chaîne des tissus. Il est, en effet, surprenant de voir que ces corps puissent résister à ces lessivages prolongés, faits, même, sous une certaine pressions.

La série la plus intéressante du tableau est celle de l'usine E., nous avons le n° 12 lessivé en chaux et acidé, qui contient encore beaucoup de féculent (VI) ; les n°s 8 et 9, qui ont, en plus, subi un lessivage en sel Solvay, sont beaucoup mieux déparementés, ils ne contiennent plus que des traces de féculant (II). Le n° 10, qui n'a subi qu'un lessivage en soude caustique après deux acidages, est mieux déparementé que 8 et 9. Par le n° 11 nous voyons que le deuxième acidage à froid n'a aucune action. Les n°s 13 et 14 ont été prélevés après acidage, ils démontrent que l'acidage en acide sulfurique n'a pas beaucoup d'influence sur le déparementage.

En jetant un regard sur l'ensemble des lessivages faits dans des cuves à lessiver ordinaires, nous voyons que la durée du lessivage a son importance : le n° 7 est complètement déparementé (O), tandis que le n° 6 ne l'est pas (I). Le n° 10 l'est beaucoup plus (I) que le n° 5 (IV). Les n°s 8 et 9 le sont beaucoup plus (II) que le n° 3. Il est à remarquer que la quantité des ingrédients employés varie un peu d'une usine à l'autre ; toutefois la durée du lessivage paraît jouer le rôle le plus important.

Le déparementage le plus complet a été obtenu par le lessivage dans la chaudière (Kier) Mather-Platt ; nous avons cependant les n°s 1 et 2 où le déparementage n'est pas parfait (II), le n° 27 où, par suite du mercerisage en écru, il reste des traces (I). A côté de cela nous avons le n° 7, lessivé dans une cuve ordinaire, une fois en chaux et une seconde fois en sel de soude caustifié, qui est parfaitement déparementé (O). La conclusion à tirer est que l'on peut, par un travail judicieux, obtenir un aussi bon résultat par une méthode que par l'autre.

Dans le tableau *B* se trouvent résumés mes essais de laboratoire de l'action du malt, des acides et des hypochlorites sur le déparementage.

Le réactif employé dans les divers cas pour reconnaître la présence des féculants dans le tissu est celui de l'iode-chlore. On met sur le tissu à examiner une goutte d'une solution d'iodure de potassium 10 s./1000, on laisse imbiber la goutte de *KI* et on fait tomber sur la place imbibée une goutte d'une solution d'hypochlorite de soude ou de calcium contenant environ 4 s. 1000 de *Cl* actif, soit une solution de chlorure de chaux à 1° B. Cette réaction est très sensible, la moindre trace de féculant se manifeste par une teinte violacée ou quelquefois seulement par une auréole violacée. Sur un tissu exempt de féculant, la tache est ambrée par l'iode mis en liberté ; lorsqu'un tissu contient beaucoup de féculant, la teinte de la tache va du bleu violacé au bleu foncé.

Pour ce qui concerne l'emploi de l'orge germée, il est à remarquer que l'extraction de la partie farineuse doit être très bien faite, de façon à obtenir le rendement maximum. A cet effet, on fait broyer l'orge germée moulue avec de l'eau froide ; lorsque le tout est bien broyé, l'enveloppe de l'orge doit rester au fond du liquide ; on extrait alors la partie farineuse avec de l'eau froide, en continuant de broyer ou en remuant. Cette préparation doit contenir toute la partie farineuse et être exempte du péricarpe.

Comme conclusions des essais décrits dans le tableau *B*, nous pouvons, pour éliminer les féculants contenus dans la chaîne des tissus de coton, envisager en premier lieu l'*orge germée*, en deuxième lieu le *diastafor*, dont l'action est analogue à celle de l'orge germée ; dans les deux cas, c'est la diastase du malt qui agit.

Vient ensuite l'acide chlorhydrique et en dernier lieu l'acide sulfurique. Ces deux derniers ne donnent toutefois qu'un déparementage très imparfait.

(Pour les tableaux voir le *Bulletin de Mulhouse*).

Rapport sur le travail précédent,
par MM. **A. SCHEURER** et **E. GILLIERON.**

Le travail de M. Justin-Mueller se compose de deux parties bien distinctes, résumées en deux tableaux, *A* et *B*.

Le tableau *B* expose les essais de laboratoire faits par l'auteur, et nous amène à des conclusions déjà connues (1) et appliquées dans la pratique. Ces essais sont en outre peu comparatifs entre eux.

Nous les avons cependant répétés, dans les mêmes conditions, et ne pouvons que constater également la supériorité évidente de la diastase — sous forme soit d'orge germée, soit de diastafor — comme agent déparementant, sur les acides ou l'hypochlorite de chaux.

Le tableau *A* est spécialement intéressant. L'auteur y expose en effet une série de résultats obtenus non en laboratoire, mais dans la pratique. Il examine le degré de déparementage auquel on arrive dans les conditions industrielles, ceci en fonction des lessives employées, des divers systèmes de lessivage, de la durée et de la succession des opérations.

Il est excessivement intéressant de constater combien ces divers procédés, relevés dans huit usines différentes et aboutissant à un résultat commun et relativement constant, le blanc, différent quant au degré d'élimination du parement.

1) Theis. *Die Strangbleiche baumwollener Gewebe*, p. 381.
G. Tagliani et G. Tagliani. Transformation et élimination des épaississants fixés sur les fibres du coton. *Rev. gén. des mat. color.*, 1907, p. 1.
Ueber das Entschlichten von Baumwollwaren. Leipziger Farber-und Zeugdruck-Zeitung, 1908, p. 354.

L'influence de la pression, par exemple, sur laquelle nous n'étions guère documentés jusqu'ici, ressort de façon sensible. Comme il était à prévoir, la durée du lessivage est également un facteur très important. La soude caustique possède un pouvoir déparementant supérieur, proportionnellement, à celui du sel de Solvay. Enfin les acidages sont presque sans action.

Nous ne pouvons que constater l'exactitude des conclusions tirées par M. Justin-Mueller, et le féliciter d'avoir eu l'idée et la patience d'établir un document aussi intéressant pour l'industrie à laquelle il se rattache.

Nous vous proposons donc, messieurs, l'insertion au *Bulletin* de ce travail, suivi du présent rapport.

VII. — TEINTURE

§ A. — *Procédés et formules.*

VII. — **FOURRURE (Imitation)**, par M. **G. FORESTIER** (*Farber Zeit.*, t. **21**, pp. 61 et 112 ; 1910).

Les imitations de fourrure se font au moyen de certaines espèces de laine, et particulièrement de la laine des chèvres Mohair. On commence par faire de la peluche, à la manière habituelle ; cette peluche, qui doit avoir un poil de 4 à 5 centimètres de long, est successivement passée dans un bain de savon usagé, puis dans un bain de savon neuf, à la température de 30 à 40°, ces bains ont été préparés avec 500 litres d'eau, 1 litre d'ammoniaque à 25 p. 100, 250 grammes de savon Monopole et 1.500 grammes de savon de Marseille. Ensuite on égoutte et soumet une nuit à l'action du gaz sulfureux, à moins que la matière ne soit destinée à être teinte, puis on lave. Pour la décoloration, les Höchster Farbwerke recommandent l'immersion dans un bain d'hydrosulfite NF à 10-25 grammes au litre, suivie d'un vaporisage de 5 minutes après dessiccation. Pour donner à la peluche un bon brillant et un bon toucher, on la badigeonne avec une solution diluée de dextrine blanche (100 à 200 grammes pour 1 kilogramme) ou d'amidon additionnée d'une trace de savon Monopole, on lave rapidement à l'eau froide, essore et sèche. La peluche est ensuite fixée sur un support tissé, puis soumise à la teinture.

La teinture au moyen des colorants acides se fait en bain additionné de sel de Glauber et de tartre, à la température de 80°. Parmi les matières colorantes qui conviennent bien, se trouvent la *tartrazine*, le *jaune acide AT*, l'*orangé II*, le *ponceau 2 R*, l'*azocarmin GX*, les violets acides vrais, le *vert naphtaline conc.*, le *saphirol alizarine B*, le *cyanol alizarine B*, le noir *naphtylamine 4 B*, etc.

Le plus souvent on commence par teindre en bistre de manganèse par immersion dans un bain de permanganate de potassium, qui dépose du bioxyde de manganèse suivant l'équation

$$2\,MnO^4K + H^2O = 2\,KOH + 2\,MnO^2 + 3\,O$$

on neutralise, par l'acide sulfurique, la potasse formée et on lave. Pour les teintes claires, on emploie une solution qui renferme de 0,1 à 1 gramme de permanganate par litre, et, pour les teintes foncées, 5 grammes par litre.

Le bioxyde de manganèse déposé est très facile à réduire pour la production des blancs, par l'eau oxygénée, le bisulfite ou le chlorure stanneux. La réduction au bisulfite se fait avec le bain suivant :

★

Gomme adragante 65-1500 . . .	150	grammes
Pâte de kaolin 1-1.	150	—
Bisulfite à 36° B.	400	—
Eau	300	—

L'action du bain au sel stanneux est plus rapide, on emploie :

Chlorure stanneux.	100	grammes
Acide chlorhydrique concentré . .	100	—
Eau.	500	—
Pâte de kaolin 1-1.	150	—
Gomme adragante 65-1500 . . .	150	—

Ce dernier a l'inconvénient de ne pouvoir s'éliminer complètement au lavage, et de laisser des sels basiques d'étain insolubles, qui pourront produire des taches.

Pour transformer le bistre de manganèse en teintes verte, bleu ou grise, on profite de la propriété du bioxyde de manganèse d'oxyder certaines bases organiques en présence des acides forts pour donner naissance à des matières colorantes. On s'adressera par exemple à l'aniline, dont les différents stades d'oxydation fourniront les teintes indiquées. On se servira d'un bain préparé avec :

Chlorhydrate d'aniline	3	grammes
Acide chlorhydrique	3	—
Ferrocyanure de potassium . . .	1 gr. 5.	
Eau.	1 litre.	

La transformation du bistre de manganèse en bleu marine se fait, soit en oxydant la teinte verte par l'eau oxygénée (1 à 2 centimètres cubes par litre à 40-50 p. 100) ou par le perborate de sodium, soit par action de l'ammoniaque. On termine en lavant avec une solution de savon Monopole à 0,05 gramme par litre. Une oxydation prolongée donne des nuances grises. Le bichromate de potassium ne convient pas pour réaliser cette oxydation, car il transforme les blancs en jaune verdâtre.

On peut obtenir des nuances brun grisâtre avec un bain plus dilué que le précédent, renfermant par litre d'eau 0,5 gramme de chlorhydrate d'aniline, 2,5 grammes d'acide chlorhydrique et 0,1 gramme de ferrocyanure de potassium.

Il ne faut pas oublier que la teinture en bistre de manganèse est assez délicate, en raison de l'action oxydante du permanganate de potassium, dont l'action trop prolongée peut désagréger les tissus.

Les colorations qui ne peuvent s'obtenir par la méthode précédente au manganèse s'obtiennent par impression et vaporisage. On imprime avec :

Colorant acide	20-30	grammes
Eau	530	—
Gomme adragante 65-1500. . .	300	—
Savon Monopole 1-1	20	—
Glycérine	50	—
Chlorate de soude	20	—
Oxalate d'ammoniaque	10	—
Acide acétique à 3 p. 100 . .	50	—

Après l'impression, on sèche avec soin, et on vaporise sans pression pendant une heure à une heure et demie, à température aussi basse que possible. Comme colorants on peut employer la *tartrazine*, le *jaune acide AT*, l'*orangé II*, le *ponceau 2 R*, le *rouge aminonaphtol*, le *bleu mordant B*, le *vert naphtaline conc.*

Les rongeants peuvent être l'hydrosulfite NFW, la rongealite CW, l'hyraldite CW. On ronge avec :

Hydrosulfite NFW.	250	grammes
Glycérine	50	—
Huile d'olive	20	—
Gomme adragante 65-1500. . .	300	—
Eau	330	—
Tartrate acide d'éthyle	40-50	—

Les couleurs nako des Höchster Farbwerken conviennent particulièrement bien pour la teinture de la peluche, car elles permettent d'opérer à froid. Pour les nuances claires, la peluche est teinte directement sans mordant. Pour les nuances foncées on mordance préalablement avec un bain renfermant 2 grammes de bichromate de potassium et 1,5 gramme d'acide tartrique par litre. C'est ainsi que l'on emploie le *jaune nako O*, les *brun nakos P*, *PS*, *D*, *DD*, *G* et *GG*, et le *noir nako DB*. On dissout la matière colorante dans l'eau froide et on ajoute au bain de teinture 10 centimètres cubes d'eau oxygénée à 3 p. 100, par gramme de colorant. Le *rouge nako O* s'emploie sans eau oxygénée et s'applique sur mordant de sulfate de cuivre (2 grammes) et d'acide acétique (2 grammes à 30 p. 100 par litre) pour une teinte rouge brun, sur mordant de sulfate de fer (4 grammes) et d'acide acétique (2 grammes) pour une teinte gris verdâtre. Les marques *furrol* de Léopold Cassella et Cie, et les couleurs *ursoles* de l'Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation peuvent s'utiliser comme les couleurs nako.

L'auteur rappelle aussi la façon connue d'obtenir les effets d'astrakan.

P. CARRÉ.

VII. — **TEINTURE DU COTON PAR LES COLORANTS SULFURÉS (procédé pour éviter l'altération ultérieure du tissu)**, par M. **G. E. HOLDEN** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 76, 1910).

L'altération du coton teint avec les colorants sulfurés est un phénomène bien connu. De nombreux procédés ont été proposés pour l'éviter ; tous indiquent de traiter le tissu teint par un sel (sulfite de soude, carbonate de soude, savon, formiates et acétates alcalins) capable de neutraliser l'acide sulfurique auquel on attribue l'altération. Pilling (*J. Soc. Dyers and Col.*, février 1906) a en effet montré que, dans tous les cas, cette altération est due à la présence d'acide sulfurique libre sur les tissus, et que cet acide ne provient pas des polysulfures alcalins, mais du soufre de la molécule organique qui constitue le colorant, ou de l'oxydation du gaz sulfureux venant d'une autre source. Les recherches effectuées par l'auteur lui permettent de confirmer la manière de voir de Pilling. Il a de plus pensé que si l'on chargeait en outre le tissu teint d'un sel capable de neutraliser l'acide sulfurique au fur et à mesure de sa formation, on éviterait son altération. Ces prévisions se sont trouvées vérifiées, et il suffit de charger le tissu, après teinture, avec du tannate de calcium pour éviter une altération ultérieure.

Le tannate de calcium est produit sur le tissu de la façon suivante : le tissu teint et lavé à la manière habituelle est plongé pendant quelques instants dans une solution de tannin à 1 p. 100 à la température de 40° ; il est ensuite pressé, puis passé dans l'eau de chaux, et finalement lavé. On a soumis à ce traitement des tissus teints avec des noirs, des bruns et des bleus sulfurés ; après une chauffe de 20 heures à 120°, ils conservent leur force primitive, tandis que les tissus teints par les mêmes colorants et chauffés également 20 heures à 120° deviennent beaucoup moins résistants.

Le traitement des fils de coton se fait d'une manière analogue. On les plonge pendant 10 minutes dans la solution de tannin, puis dans l'eau de chaux.

Cette méthode présente en outre quelques avantages secondaires, qui sont : dans beaucoup de cas, une augmentation notable de la résistance du coton ; dans le cas des noirs une amélioration de la teinture qui permet de réaliser une économie de 10 p. 100 de matière colo-

rante; une augmentation notable du poids du tissu; et enfin un accroissement du pouvoir absorbant pour l'amidon.

Les sels de baryum et de strontium produisent le même résultat que le sel de calcium.

Dans certaines conditions, le carbonate de calcium peut produire le même effet que le tannate de calcium, mais les sels de magnésium sont inefficaces.

Lorsque les colorants sulfurés sont additionnés de colorants basiques afin d'en augmenter le brillant, la solidité du colorant basique devient plus grande par le traitement précédent.

Le traitement à l'acide tannique et à la chaux n'altère en aucune façon le lustre et les propriétés du coton mercerisé. Il est également très efficace pour le coton repoussé après tissage; il suffit seulement d'augmenter un peu la proportion de tannin.

P. CARRÉ.

VII. — **TEINTURE DU COTON PAR LES COLORANTS SULFURÉS (altération ultérieure du tissu)**, par M. **L. E. VLIES** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 79; 1910).

Il semble bien résulter des travaux de Pilling (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 54, 1906), que l'altération des tissus de coton teints au moyen de colorants sulfurés résulte de la production d'acide sulfurique aux dépens du soufre de ces colorants. Cependant, divers auteurs et en particulier Knecht se demandent si cette altération ne tient pas à la formation d'acide sulfurique. C'est pour élucider cette question que l'auteur effectue de nouvelles recherches sur la transformation des colorants sulfurés fixés sur le coton.

A cet effet un noir sulfuré bien lavé a été soumis pendant 20 heures, à la température de 60-70°, à l'action de l'air humide. L'acide sulfurique formé a été dosé par extraction à l'eau et précipitation à l'état de sulfate de baryum, il a été trouvé 2,86 p. 100 d'acide sulfurique par rapport au poids du colorant; le dosage alcalimétrique indique seulement 2 p. 100, une partie de l'acide sulfurique formé ayant été transformé en sel de sodium. Le dosage du soufre par extraction au sulfure de carbone, avant et après oxydation, a donné 0,686 p. 100 et 0,72 p. 100.

Ces résultats montrent bien que l'acide sulfurique provient du soufre du colorant et non du soufre libre qui accompagne ce colorant, et aussi que l'altération n'est pas due à la présence d'acides sulfoniques.

Si l'on admet que le soufre du colorant fait partie d'un groupement — S — S — ou — S — SH, il est possible que l'acide sulfurique se produise avec formation intermédiaire d'acide sulfonique, par oxydation suivant:

$$\left.\begin{array}{l} 2(-S=S)+H^2O+SO=2(-S-SO^3H) \\ \text{ou } -S-SH+3O=-SO^3H \end{array}\right\} \text{(I)}$$

$$2(-S-SO^3H)+H^2O+O=2(=S)+2SO^4H^2 \text{ (II)}.$$

Il est probable, ajoute l'auteur, que la quantité d'acide sulfurique trouvée ci-dessus peut devenir plus grande si l'on prolonge l'exposition à l'air.

Knecht n'est pas encore convaincu que l'altération du coton n'est pas due à la production d'acides sulfoniques, car certains acides sulfoniques sont facilement décomposés, avec mise en liberté d'acide sulfurique. L'auteur répond que la présence d'acide sulfonique n'a pu être décelée dans les produits d'oxydation du noir sulfuré employé.

P. CARRÉ.

VII. — **COLORANTS POUR CUVE (Débouillissage des fibres végétales teintes au moyen de —)**, par MM. **MEISTER, LUCIUS & BRÜNING.** — Pour éviter le dégorgeage des colorants pour cuve sur les blancs, divers moyens ont été essayés, comme l'addition de permanganate ou de bichromate à la lessive du débouillissage. Le dégorgeage est bien évité, mais la fibre est colorée par l'oxyde métallique, ce qui exige un blanchissage à l'acide.

Le B. F. 392868 (*R. G. M. C.*, p. 386) préconise l'usage de composés organiques réductibles. Dans le B. F. 407787, on recommande l'addition de 0,2 à 0,5 p. 100 (du poids du tissu) de bromate de potasse à la lessive de soude (1,2 p. 100 de soude solide, du poids du tissu). Le débouillissage dure 2 heures et se fait avec ou sans pression.

§ B. — *Machines et appareils.*

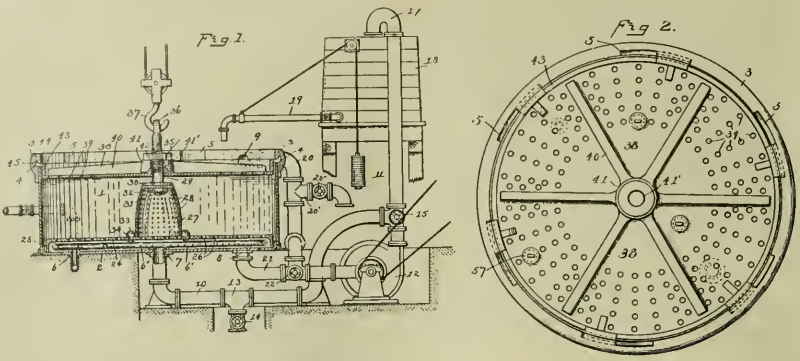
VII. — **TEINTURE (Machine pour la —)**, par M. **J. T. PSARSKI** (B. F. 408307). — Dans une cuve avec plaque de fond 2 et frette de renforcement 3, avec gorge annulaire 4; le pourtour présente, en certains points, des entailles 5 aux fins qui seront décrites. La cuve est munie d'une introduction de vapeur 6, d'un tuyau d'amenée de la teinture 7, situé au centre de la plaque du fond, d'un orifice de sortie 8 pour la teinture, également dans le fond, à droite du centre, enfin un autre passage de sortie de la teinture 9 situé en haut de la cuve, comme on le voit dans la figure 1. L'orifice d'entrée de la liqueur, 7, est relié par un tuyau 10 au tuyau 11 conduisant à la pompe 12, qu'on a choisie du type centrifuge. Le tuyau 10 porte un T, 13, dont la branche inférieure sert de siège à une valve 14 pour ouvrir ou fermer le passage du liquide du tuyau 10 vers un égout ou récipient quelconque. Le tuyau 10 est relié au tuyau 11 et, à leur point de rencontre, se trouve une triple valve 15, dont le rôle sera expliqué. Le tuyau 11 monte tout droit, puis se recourbe pour déboucher dans une bâche 18, munie d'un tuyau de décharge 19, qui s'étend au-dessus de la cuve 1.

L'orifice d'évacuation supérieur 9 est relié par un tuyau 20 ou tuyau 21 conduisant à l'orifice inférieur de sortie de la teinture 8, et aboutissant à la pompe centrifuge 12. Une triple valve 12 est montée au point de jonction du tuyau 2 et du tuyau 21.

Pour charger la cuve à teinture 1, on met en place le faux fond 24, on entasse le coton, la laine ou autre matière sur ce faux fond et autour du distributeur 27 jusqu'à la hauteur convenable. Cela fait, on abaisse le couvercle sur la masse, et on fait pénétrer les pattes 14 et les bouts 55 dans les entailles 5 jusqu'à ce qu'elles entrent en prise dans la gorge 4. Si l'on n'y arrivait pas, en raison de l'épaisseur du coton ou de la laine, on mettrait les choses au point en soulevant l'écrou 42 le long du filet de vis 35 de la tige 29, de manière à laisser subsister une légère pression additionnelle sur le coton ou la laine par le moyen de cet écrou. Une fois le couvercle en place, il reste à amener la teinture de la bâche 18 par le tuyau 19, et à la faire monter jusqu'au-dessus de l'orifice 9 dans la cuve 1. La pompe 12 est alors mise en mouvement avec les valves 22 et 15 disposées de manière à permettre à la liqueur qui baigne le couvercle 40 de passer par le tuyau 20 et une partie du tuyau 21 pour arriver à la pompe et, de là, être refoulée à travers le tuyau 10 jusque sur la plaque de fond 2 en passant par les trous ménagés dans le faux fond 24, puis par les trous du distributeur central 27, d'où elle arrive, par des jets radiaux et verticaux, contre la masse qu'elle presse contre le sommet et la paroi de

la cuve, vers l'angle extérieur du haut, de manière à empêcher la formation de veines entre la masse et la paroi ou le sommet de la cuve.

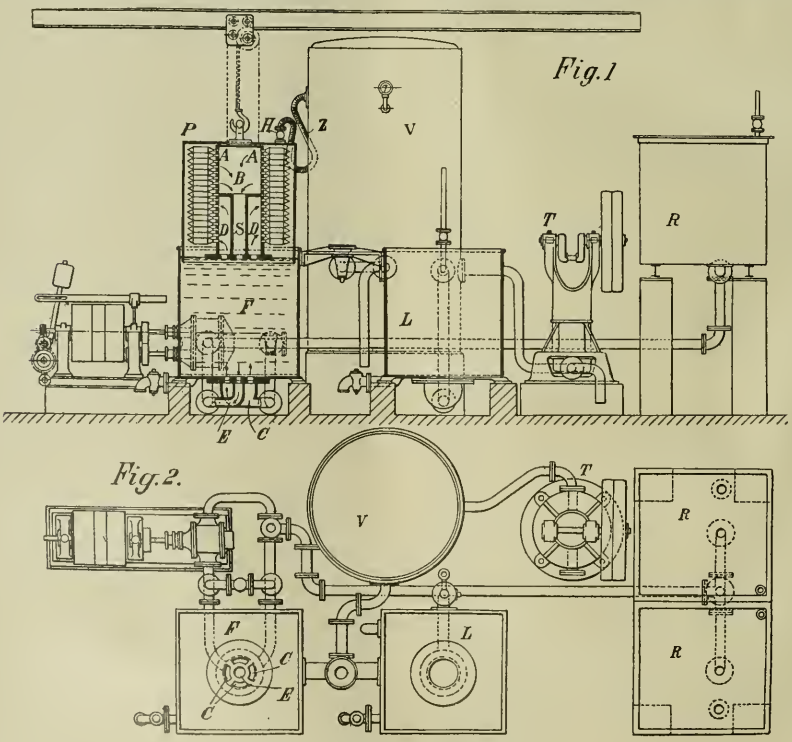
On voit aussi que, puisqu'il ne se forme pas de veines, la liqueur devrait traverser la masse avant de pouvoir s'écouler par les perforations situées sur la périphérie du couvercle, et dans ce but, comme on sait qu'il n'y a pas formation de veines, la pression de la



Machine à teindre Psarski.
Fig. 1, coupe ; fig. 2, plan.

liqueur peut être augmentée, de sorte qu'elle s'écoulera avec une grande rapidité à travers l'appareil, ce qui diminuera sensiblement le temps nécessaire à l'opération.

VII.—**TEINTURE (Appareil de — à circulation de bain)**, par la **TEXTIL-MASCHINENFABRIK. B. COHNEN** (B. F. 408488). — Dans cet appareil de teinture le sup-



Appareil de teinture à circulation B. Cohnen.
Fig. 1, élévation coupe ; fig. 2, plan.

port pour la matière textile a reçu une forme telle qu'il présente un espace vide B, dans lequel est monté un tube de division S. De cette manière, on obtient deux chambres similaires dont les brides extrêmes sont disposées sur la même ligne, de sorte que, quand le support pour la matière textile est posé sur une paire de tuyaux d'aspiration et de refoulement E et C reliés avec une pompe, on obtient la connexion du support avec cette paire de tuyaux. Si, dès lors, on met la pompe en marche après avoir eu soin de remplir le réservoir à teinture, le bain de teinture est aspiré par la pompe par la paire de tuyaux S et E et est refoulé ensuite par la pompe par la paire de tuyaux D et C pour traverser l'autre moitié du support A pour la matière textile. Grâce à la succion ou plutôt grâce au vide engendré par l'effet de l'aspiration dans l'une des moitiés du support pour la matière textile, ce dernier est appliqué énergiquement contre la surface de connexion. Il ne peut être éloigné de cette surface par la pression engendrée simultanément par le passage du bain de teinture dans l'autre moitié, étant donné que des liquides passent toujours plus difficilement la matière de l'extérieur vers l'intérieur que de l'intérieur vers l'extérieur. Comme de cette façon la pression extérieure est plus forte que la pression intérieure, la force d'aspiration compense la force de refoulement et un dispositif de serrage spécial devient inutile.

L'appareil de teinture est muni d'une pompe à changement de marche automatique, de sorte que le bain de teinture est alternativement aspiré par les tuyaux S et C et refoulé par les tuyaux D et E et inversement. On obtient de cette façon une teinture uniforme et intensive.

Le fonctionnement de cet appareil est le suivant :

La cloche P est posée par-dessus le support A garni de matière textile et est ensuite reliée au moyen d'un tuyau flexible à air Z avec une installation V pour la production du vide. Lorsque le support pour la matière textile va pénétrer dans le bain de teinture, on ouvre le robinet H. L'air contenu dans la cloche, dans la matière à teindre et dans le support pour celle-ci, est aspiré et la matière textile, au moment de pénétrer dans le bain de teinture, est privée d'air. Lorsqu'elle quitte le bain de teinture, l'eau ne peut arriver à la matière tant que la cloche plonge encore avec son bord inférieur dans le bain. Lorsque la teinture s'opère dans des bains chauds, des vapeurs se dégagent de la matière aussitôt que celle-ci a quitté le bain de teinture. Ces vapeurs sont retenues dans la cloche et ne permettent pas à l'air froid de pénétrer dans la cloche, même lorsque celle-ci a déjà quitté le bain de teinture. Cette méthode de travail est particulièrement importante pour le traitement de la matière textile au moyen de matières colorantes à oxydation, étant donné que celles-ci, lorsque la matière à teindre pénètre dans le bain, sont très sensibles à l'air et que la matière lorsque, après la teinture, elle vient trop tôt en contact avec l'air, présente toujours à ses parties extérieures des teintes plus foncées et irrégulières.

Par la suite du travail la matière teinte devant être oxydée ou déshydratée par le vide après la teinture, puis lavée dans un appareil de rinçage spécial L est ensuite déshydratée une seconde fois avec le concours du vide.

VII. — **CANNETTES (Teinture des fils en — ou en pelotes)**, par MM. **F.-H. DANIELL** et **J.-C. HEBDEN** (B. F. 408400, 408424, 408480, 408508, 408 00). — Les auteurs ont cherché la meilleure forme à donner aux tubes porte-cannettes pour arriver à embobiner le plus de fil possible, tout en maintenant une texture suffisamment perméable au bain de teinture.

La figure 1 représente un tube à cannette, sur lequel un fil métallique est enroulé à spires écartées, de façon à permettre aux spires de se rapprocher pour permettre la contraction du tube à cannette C suivant son axe. Les spires agissent pour distendre le manchon à une forme tubulaire afin de constituer un support cylindrique, pour la cannette, qui peut être rigidement tenu sur la broche d'envidage et qui ne s'affaisse pas en raison du serrage du fil sur lui, une fois le tube retiré de son mandrin.

La figure 2 représente une façon de supporter les cannettes A en un groupe ou unité de trois, avec un tuyau perforé P s'étendant à travers leurs ouvertures. A l'une des extrémités du tuyau, une collerette ou tête f est maintenue par un collier g, vissé sur le tuyau ou assujetti d'une manière quelconque convenable et, à l'extrémité opposée, la collerette f^2 est susceptible d'être ajustée le long du tuyau et pressée contre la cannette extrême au moyen de l'écrou g^2, ou par l'intermédiaire d'un dispositif équivalent.

Les cannettes sont placées sur le tuyau et pressées ensemble de façon à ne pas laisser d'intervalle entre leurs extrémités, les tubes à canettes B se contractent longitudinalement sous la pression au fur et à mesure que les cannettes sont comprimées. Les extrémités du tuyau sont ensuite reliées avec des valves convenables prévues dans la chambre de teinture, et la liqueur est refoulée à travers le tuyau, d'où elle s'échappe par les perforations p et coule, entre les spires c des tubes, à travers les manchons b et dans la masse de fil.

La figure 3 est une modification du tube. La masse de fil est représentée en coupe, en A, comme enroulée en une pelote cylindrique supportée sur le support ou tube B. Le tube B consiste en deux bandes b et b^2, plates et perforées, enroulées en hélice à spires ouvertes, en une matière appropriée quelconque, de préférence un métal non susceptible de corrosion, la bande b^2 étant disposée à l'intérieur de la bande b et leurs bords se recouvrant. La bande b^2 ferme l'espace qui existe entre les spires de la bande b de façon à former un tube continu.

Quand il s'agit de fil destiné à être livré à des machines à tricoter, il est nécessaire que la bobine soit formée avec un nez ou extrémité livreuse présentant une conicité extrêmement effilée de façon à ce que le fil puisse être dévidé avec la plus grande liberté, sans tirage ni résistance. La forme habituelle de la bobine pour machines à tricoter actuellement d'un emploi général est celle que l'on désigne parfois sous le nom de bobine en bouteille et dont la forme rappelle en effet celle d'une bouteille présentant une base plate, un corps cylindrique et un col effilé.

La figure 3 représente la bobine 1 envidée sur un support a, qui est de préférence fait en tôle et présente la forme d'un tronc de cône avec une base creuse b et un tube c. La partie tubulaire c pourrait être de forme cylindrique, mais on l'a représentée sous une forme légèrement effilée pour assurer une plus grande liberté de livraison du fil au fur et à mesure qu'il s'en dévide. Le support a est perforé d'un nombre suffisant de trous d pour assurer l'écoulement de la liqueur.

Les bobines ayant été envidées sur les supports creux a, on les assemble, sur le tirant n, de façon que le nez de chaque bobine pénètre dans le creux de la base de la bobine suivante. On peut procéder pour cela de deux façons : on peut, par exemple, placer la plaque de base f sur le plancher et mettre la première bobine A sur la forme i, pour placer les unes sur les autres

bobines suivantes A^2 A^3 (et d'autres en série, si cela est nécessaire). On fait ensuite passer le tirant *n* à travers les divers supports pour les embrocher ensemble et on assujettit son extrémité à la plaque de base.

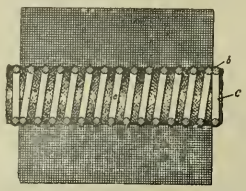


Fig. 1.

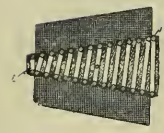


Fig. 2.

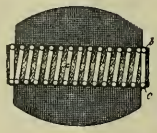


Fig. 3.

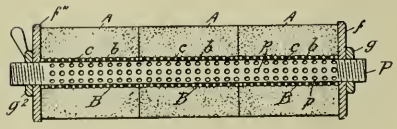


Fig. 4.

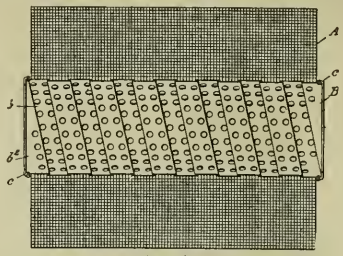


Fig. 5.

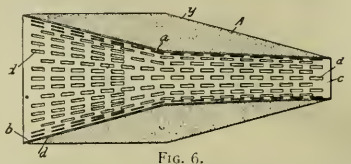


Fig. 6.

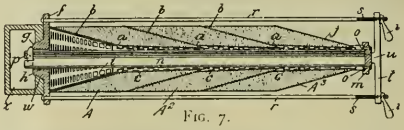


Fig. 7.

Tubes pour teinture en cannette.

Fig. 1, cannette cylindrique; fig. 2, cannette conique; fig. 3, autre forme de cannette; fig. 4, cannettes comprimées prêtes pour la teinture; fig. 5, autre genre de tube; fig. 6, bobine pour fil à tricoter; fig. 7, plusieurs bobines comprimées prêtes à la teinture.

VII. — **BOBINES (Teinture des textiles sur —)**, par MM. **ROBATEL** et **BUFFAUD** (ad. 11767 au B. F. 403148). — En vue de simplifier les manipulations avec la machine décrite à la page 27 de cette *Revue*, n° du 1er janvier 1910, les auteurs disposent le fil dans une bobines péciale.

Sur ces figures, A représente la roquelle fixée par sa base à la partie inférieure de l'étui B. Le tout, roquelle et étui, est enfilé sur la lanterne C.

La nouvelle lanterne à ergots, représentée figure 4, est une sorte de cage ajourée cylindrique, formée par un certain nombre de prismes parallèles à l'axe, reliés à une extrémité par un disque 3, percé au centre pour laisser passer l'axe de la roquelle.

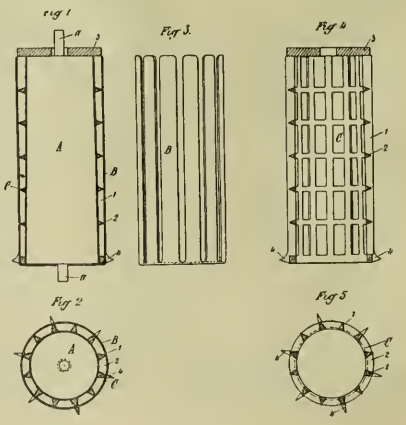
Ces prismes 1, dont une arête est tournée vers la circonférence extérieure, sont au nombre de 12 dans l'exemple figuré au dessin. Ils sont reliés ensemble et consolidés par des cercles 2, de section triangulaire, parallèles au disque 3, qui sont au nombre de 6 dans l'exemple figuré au dessin.

Le diamètre extérieur de ces cercles est suffisamment petit pour permettre le passage des lames de l'étui B, de façon que le diamètre extérieur de l'étui enfilé sur la lanterne soit légèrement inférieur à celui de la circonférence passant par l'extérieur des prismes 1.

Le dernier de ces cercles, c'est-à-dire celui qui se trouve à l'extrémité opposée au disque 3, présente en prolongement des prismes 1, une protubérance ou ergot 4, destiné à retenir le fil enroulé lorsqu'on retirera l'étui B, après l'opération d'enroulage.

On opère alors de la façon suivante :

L'étui B, qui est le même que celui décrit dans le brevet principal, est fixé à demeure sur la roquelle A. Il est placé sur la bobine lanterne, de sorte que la surface



Bobine lanterne pour la teinture des fils.

Fig. 1, bobine prête à recevoir le fil; fig. 2, coupe; fig. 3, étui; fig. 4, bobine lanterne à ergots; fig. 5, coupe de 4.

de celle-ci donne une surface cylindrique assez régulière

pour que l'enroulement du fil puisse être fait sans difficulté.

Une fois l'enroulement fait, comme la surface de l'étui a un diamètre légèrement inférieur à celui de la surface donnée par les arêtes des barreaux *l* de la bobine et l'anneau de fil enroulé étant retenu par les ergots 4 de ces barreaux, on peut retirer ensemble la roquelle A et l'étui B ; on a sans aucune autre manipulation la bobine lanterne avec son anneau de fil enroulé prête à entrer dans la machine où se feront le traitement chimique, le lavage et le séchage.

VIII. — IMPRESSION

§ A. — *Procédés et formules.*

VIII. — **SOIE (Impression de la —)** (*Text. Col.*, p. 78 ; 1910).

L'impression de la soie se fait en général comme celle de la laine, sauf lorsque les pâtes employées ont un caractère acide. La soie est d'abord dégommée, et après impression vaporisée pendant une heure à la vapeur sèche, puis lavée avec de l'eau propre. Les tons sont rendus brillants par l'acide acétique ou l'acide tartrique. La pâte est ordinairement à base de gomme arabique, qui a l'avantage d'être facilement éliminée par l'eau froide. Parfois on se sert aussi de gomme anglaise.

L'exemple suivant servira de type, pour l'impression directe au moyen des colorants basiques : On mélange, de façon à former une pâte d'impression, 12 gr. 5 de phosphine, 37 gr. 5 d'acide acétique, 50 grammes de glycérine, 450 grammes d'eau et 450 grammes de gomme arabique. La stabilité des colorants basiques est augmentée par l'addition de tannin à l'acide acétique, et en faisant suivre le vaporisage d'un traitement à l'émétique, de même que dans l'application de ces colorants sur le coton.

Dans le cas des colorants acides, on pourra se servir des compositions suivantes : 1° 15 grammes de méthyle, 50 grammes de glycérine, 5 grammes d'ammoniaque, 575 grammes d'eau et 350 grammes de gomme arabique; 2° 50 grammes de bleu soluble, 50 grammes de glycérine, 450 grammes d'eau, 450 grammes de dextrine; 3° 20 grammes de rouge solide, 50 grammes de glycérine, 560 grammes d'eau, 360 grammes de gomme arabique, 5 grammes d'alun et 5 grammes d'acide oxalique.

La teinture solide de la soie se fait souvent sur fond gras, à froid, ce fond étant ensuite éliminé par le benzène ou le toluène. La pâte du fond est alors préparée avec 720 grammes de résine, 400 grammes de suif de mouton, 900 grammes de cire d'abeille, dissous dans 5 litres d'essence de térébenthine à chaud. Les rouleaux d'impression doivent être gravés profondément; dans le cas de l'impression au tampon, il faut augmenter la proportion d'essence de térébenthine. Les meilleurs résultats s'obtiennent avec la machine Perrotine ; après application de la solution ci-dessus, on saupoudre d'argile, et on suspend la soie pendant deux à trois jours dans une atmosphère humide, ce qui durcit le fond. La soie est ensuite lavée à l'eau froide et plongée dans un bain froid du colorant basique employé additionné d'un peu d'acide acétique. La teinture à froid exige naturellement plus de matière colorante que la teinture à chaud pour produire la même teinte; et il sera bon de faire servir le bain de teinture un nombre de fois aussi grand que possible. Les colorants qui se prêtent très bien à ce genre de teinture sont : l'*éosine*, le *magenta*, la *safranine*, la *phosphine*, le *vert brillant*, le *vert benzyle*, le *bleu de méthylène*, le *violet de méthyle* et le *brun Bismarck*. Les écarlates s'obtiennent par un mélange convenable de safranine et de jaune canarie, de bleu marine et de safranine, de vert brillant et de bleu de méthylène; et les noirs avec le magenta nouveau, le jaune canarie et le vert brillant. Pour l'enlèvement du fond gras, on passe ordinairement dans deux bains du solvant, le premier enlevant la plus grande partie et le second les traces restantes. La benzine peut être régénérée par distillation.

On produit aussi sur soie beaucoup de dessins par enlèvement. On procède comme dans le cas de la laine. La soie teinte est imprimée avec une pâte réductrice, séchée, vaporisée pendant une demie à une heure et finalement lavée dans un bain légèrement acidulé par l'acide tartrique. La pâte d'impression se prépare avec la poudre de zinc et le bisulfite plutôt qu'avec le sel d'étain, car ce dernier a une tendance à tendre la fibre ; et cependant c'est le seul réducteur qui permette d'obtenir des blancs purs avec la plupart des matières colorantes. Les enlèvements colorés peuvent être produits par l'une ou l'autre des deux méthodes précédentes. L'exemple suivant permet d'obtenir un enlèvement vert sur fond teint en azorubine dit magenta :

12 grammes de vert acide et 24 centimètres cubes de glycérine sont incorporés avec 380 grammes d'un épaississant préparé au moyen de 360 grammes d'amidon, de 660 grammes de dextrine, de 4.000 grammes d'eau et de 950 grammes de sel d'étain.

Pour un enlèvement violet sur orangé ou jaune d'hydrazine, 380 grammes d'épaississant seront additionnés de 2 grammes de violet de méthyle et de 24 centimètres cubes de glycérine.

Pour un enlèvement jaune sur fond bleu alcalin, on emploiera une pâte formée de : 180 grammes de dextrine, 120 grammes d'eau, 54 grammes de poudre de zinc, 100 grammes de bisulfite de soude à 34° B., 12 gr. de phosphine et 36 centimètres cubes de glycérine.

Pour un enlèvement rose sur fond vert, on appliquera une pâte formée de : 168 grammes de dextrine, 120 gr. d'eau, 70 grammes de poudre de zinc, 132 grammes de bisulfite de soude, 9 grammes de rhodamine et 36 centimètres cubes de glycérine.

P. CARRÉ.

VIII. — **RÉSERVES (Nouveaux procédés en blanc ou en couleurs diverses pour)**, par M. **A. SCHUMANN** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **9**, p. 114; 1910).

On connaît les applications du bistre de manganèse pour les réserves dans la teinture en indigo (Felmayer et Cie, D. R. P. 215128).

Les réserves en bistre de manganèse peuvent aussi servir à l'obtention de teintes très diverses au moyen des colorants azoïques.

Le tissu est imprégné avec la solution suivante de naphtol :

Naphtol.	25 grammes
Colle.	40 —
Soude à 36° B	25 —
Carbonate de soude	40 —
Huile pour rouge turc	20 —
Eau	1 litre

puis imprimé avec une solution de chlorure de manganèse additionnée de bichromate et de diazoïque d'après les proportions :

Réserve en rouge	Chlorure de manganèse 1/1	1500 grammes	
	Bichromate de sodium.	15	—
	Gomme arabique 1/1 .	250	—
	Azophor	40	—
Réserve en blanc	Chlorure de manganèse	150 grammes	
	Bichromate de sodium.	10	—
	Gomme arabique. . .	100	—
	Eau.	50	—

Il est préférable de remplacer l'azophor par une solution de diazoïque fraîchement préparée suivant les proportions :

Chlorure de manganèse 1/1 . .	500 grammes	
Bichromate de sodium	24	—
Gomme arabique 1/1	250	—
Acétate de soude	55	—
Solution diazoïque.	340 cmc.	

La solution diazoïque se prépare avec :

P. nitraniline.	49 grammes	
Eau chaude	190	—
Acide chlorhydrique à 21° B . .	133	—
Eau froide.	350	—

Dilue à 1 litre, refroidit et ajoute :

Nitrite de soude 1/40	100 cmc.	

On passe ensuite dans la cuve de teinture, puis dans une solution d'acide sulfurique à 2 p. 100 additionnée de sulfocyanure de potassium, de façon à dissoudre l'oxyde de manganèse précipité sur la fibre. Après teinture de la réserve ainsi obtenue, on n'obtient pas un rouge, mais une teinte brune qui passe au rouge dans le bain de réduction.

Kalle et Cie (*D. R. P.*, 146685) indiquent le procédé suivant pour réserve sur thioindigo.

Le tissu est imprimé avec une solution d'un sel métallique, dont l'action consiste à empêcher la réduction en dérivé leuco. Les sels de cuivre et de chrome conviennent très bien; on pourrait aussi utiliser les sels de plomb, de zinc, de cadmium, de cobalt, de nickel, de fer, de manganèse, d'aluminium, etc. Pour réserve en blanc, on imprime par exemple avec :

Sulfate de cuivre	250 grammes	
Gomme 1/1.	750	—

Pour dissoudre une plus grande quantité de sulfate de cuivre, on ajoute un sel de calcium ou un sel de baryum, par exemple :

Sulfate de cuivre	300 grammes	
Formiate de baryum	238	—
Gomme 1/0.	462	—

On peut encore employer la pâte suivante :

Chromate de sodium	150 grammes	
Gomme 1/1.	650	—
Ammoniaque à 25 p. 100. . . .	100 cmc.	
Eau	100	—

Après impression avec ce mélange, on passe dans la solution alcaline du rouge thioindigo, vaporise quelques minutes à 106-108°, puis développe dans un bain de bichromate.

Pour réserve de teinte quelconque le tissu est imprimé avec :

Sulfate de plomb en pâte à 80 0/0.	280 grammes	
Nitrate de plomb	180	—
Acétate de plomb	110	—
Gomme 1/1	200	—
Suif	30	

Il termine comme précédemment.

Dans la teinture en rouge thioindigo, Kalle et Cie (*D. R. P.*, 210681) font aussi des réserves de la façon suivante :

Le tissu est imprimé avec un dérivé nitré aromatique, puis passé dans le bain alcalin de rouge thioindigo. Ce dernier ne se développe pas ensuite sur les parties imprimées. Par un choix judicieux du dérivé nitré on peut réserver en blanc ou dans différentes nuances. Ce procédé s'applique également à tous les colorants, qui sont appliqués sous la forme de leurs dérivés leuco. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les dérivés nitrés solubilisés dans l'eau. Pour réserve en blanc sur thioindigo, on emploie :

o-nitrotoluène sulfonate de sodium	100 grammes	
Gomme 1/1.	800	—
Eau	100	—

Pour réserve jaune sur indigo ou colorants sulfurés :

p-nitrotoluène sulfonate de sodium	75 grammes	
Gomme 1/1.	825	—
Eau	100	—

G. Tagliani (*D. R. P.*, 200298) réserve au moyen de couches protectrices d'empois d'amidon.

La Badische Anilin und Soda Fabrik (*D. R. P.*, 153142) réserve sur colorants sulfurés, en imprimant avec des sels de plomb et de cuivre, ou encore de zinc et de manganèse; on pourrait également employer les sels de fer, de chrome, d'aluminium, de nickel, de cobalt. On peut ainsi faire des réserves blanches ou diversement colorées. Le coton est, par exemple, imprimé avec le mélange :

Sulfate de plomb en pâte.	20 kgr.	
Acétate basique de plomb	7 —	5
Nitrate de plomb	12 —	5
Sulfate de cuivre	3 —	
Nitrate de cuivre 45-50° B	6 litres	
Alun	3 kgr.	
Gomme	3 —	
Amidon	4 —	
Solution de gomme 1/1	8 —	
Suif	0 —	5

ou encore :

Solution d'acétate de cuivre à 1/5.	10 litres	
Sulfate de cuivre.	100 grammes	
Amidon de blé	1.000	—
Amidon grillé brun.	1.000	—
Suif	100	—

Le tissu imprimé est séché, passé dans une lessive de potasse de densité 1,54, puis teint avec un bain renfermant pour 100 litres :

Bleu immédiat CR	2 kgr.	
Sulfure de sodium	1 —	
Lessive de soude à 40° B	0 —	5
Sel marin	2 —	

P. CARRÉ.

VIII. — **DAMAS (Effets de —, par impression)**, par M. **A. OPPENHEIM** (B. F. 409324). — L'auteur remplace les poudres (kaolin, spath, etc.) fixées à l'albumine, la caséine, la nicose, etc., par l'action appropriée de l'acide sulfurique.

1° Une toile fine de coton ou du satin écru, blanchi ou teint, sera imprimé avec le mélange suivant :

1 kgr. 5 de lessive de soude à 40° B.;
1 kgr. 5 d'amidon de maïs ;
5 kgr. 250 d'eau ;

1 kgr. 500 de gomme anglaise ;
1 kgr. 500 d'eau ;
1/2 litre de bisulfite ;
150 grammes d'hydrosulfite ;
et 500 grammes de glycérine.

On fait alors sécher de la manière connue et, à l'aide d'un dispositif convenable, on étale sur le tissu une couche mince d'acide sulfurique à 98 p. 100 par exemple, de préférence sur un côté. Immédiatement derrière ce dispositif, qui peut aussi être un foulard ordinaire (naturellement à cylindres convenables), le tissu est arrosé et secoué, puis complètement lavé. Dans ce cas, la dernière opération de lavage est commencée par une neutralisation du reste des acides au moyen de l'eau ammoniacale ou substance analogue.

2° L'autre moyen consiste, lorsque l'on a fini d'appliquer la couche d'acide sulfurique suivie de lavage, à calandrer le tissu et respectivement à le sécher et à l'humecter à nouveau. Ce tissu est alors soumis à l'état humide, à une nouvelle opération de pressage, par exemple dans une calandre à gaufrer. S'il est encore humide en sortant de la calandre, on le fait alors sécher à fond et on soumet ensuite les parties non atteintes en l'état actuel, à des opérations appropriées d'humectage, d'étirage à l'état humide, de mercerisage, etc., de manière à faire disparaître à nouveau les traces de pressage. On procède alors au lavage, au séchage, au besoin aux apprêts, au calandrage de la manière ordinaire et on termine le travail.

3° Le tissu traité d'après le procédé 2° décrit ci-dessus est alors teint par une méthode de teinture connue avant l'apprêt et cela suivant le choix de la matière colorante, teint par exemple uniformément avec du bleu diamine pur *ff* ou avec du bleu crésyl brillant B B, auquel cas il prend surtout ou exclusivement la couleur aux endroits traités d'après le présent procédé.

4° Pour obtenir ce résultat non connu jusqu'ici, le tissu est préalablement traité par l'acide sulfurique et ainsi de suite. Finalement on obtient, d'après le brevet allemand n° 85368, selon le genre de traitement préalable, un brillant soyeux uniforme et durable s'étendant sur toute la surface du tissu. En employant des cylindres ou autres presses, aussi chauffés que possible, on obtient, selon qu'on le désire, un brillant soyeux uniforme, durable, localisé de manière à former des dessins.

VIII. — **OXYANTHRAQUINONES CÉTONIQUES (Teintures et impression avec les —)**, par la **FARBEN-FABRIKEN F. BAYER** (B. F. 409748). — le bain avec 2 kgr. 5 acide acétique et 10 kilogrammes désoxy-érythroxyanthraquinone, pâte à 20 p. 100, et on entre 100 kilogrammes de laine chromée. Après 1 heure et demie d'ébullition, on a un brun foncé.

Avec la désoxy-flavopurpurine sur coton chromé, on a un brun.

Pour imprimer on prend :
7 kgr. 500 désoxy-flavopurpurine 20 p. 100.
7 kgr. 500 acétate de chrome à 20 p. 100.
85 kilogrammes gomme adragante.
Imprime sur tissu huilé, sèche, vaporise et sèche.

VIII. — **DOUBLES TEINTES SUR TISSUS MIXTES**, par MM. **L. CASSELLA et Cie** (B. F. 409052). — On prépare les tissus mixtes avant la teinture, avec des substances qui sont liquides à la température du bain et ne se mélangent pas à l'eau, par exemple avec des hydrocarbures ou leurs produits de substitution, tels que chlorures de carbone, sulfures de carbone ou des huiles de différentes natures ; les fibres animales, et particulièrement la laine, ne se teignent plus, de sorte qu'on peut obtenir des doubles teintes par teintures en pièce. La nature des colorants pour coton employés est sans importance ; on peut indifféremment employer des colorants substantifs, colorants sulfines, colorants à la cuve, colorants acides, rouge paranitraniline.

Ce procédé peut être encore appliqué plus simplement, en ajoutant ces substances au bain de teinture, à condition qu'elles soient plus légères que l'eau, de manière à ce qu'elles forment une couche à sa surface. En introduisant lentement le tissu dans le bain de teinture, cette couche est absorbée par la laine et l'empêche de se teindre.

Dans le brevet français n° 334797 il est donné la description d'un procédé pour la teinture du coton avec des colorants sulfines, d'après lequel on ajoute au bain de teinture des matières grasses, de l'huile ou des hydrocarbures pour empêcher l'oxydation du bain de teinture et favoriser l'unisson des teintes ; mais ce brevet n'a aucun rapport avec le présent procédé, puisqu'il n'y est uniquement question de fibres végétales. Le présent procédé s'explique par les exemples suivants :

Exemple I. — Dans un jigger on prépare un bain à 20-30° C., contenant par litre 3-4 grammes d'un colorant substantif et la quantité nécessaire de sulfate de soude. On verse dans le récipient de teinture assez de benzine pour former à la surface du bain une couche suffisamment épaisse, on introduit lentement le tissu dans le bain et on teint comme d'ordinaire.

Exemple II. — Dans un jigger on prépare un bain à 20-30° C., contenant par litre :
20 grammes de noir immédiat NNG conc.
20 grammes de sulfure de sodium.
30 grammes de borax ou de glucose.
2 grammes de carbonate de soude.
2 grammes d'huile pour rouge turc.

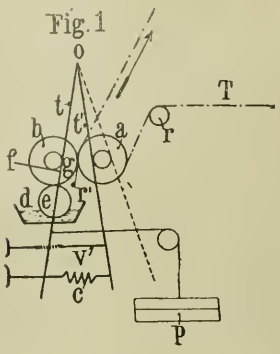
On introduit dans ce bain la matière à teindre, après l'avoir, immédiatement avant, traitée au foulard et au jigger avec du tétrachlorure de carbone ou un mélange de tétrachlorure de carbone et de benzine. On teint de la manière habituelle pendant un quart d'heure à une demi-heure, on rince et on sèche.

§ B. — *Machines et appareils.*

VIII. — **IMPRESSION des cotes en relief d'un tissu**, par M. **E. BONTEMPS** (B. F. 408523). — On dispose un arrêt qui empêche les cylindres d'approcher l'un de l'autre au delà d'une certaine limite.

Par exemple, si le cylindre *a* est lisse et tourne seulement sur place, il sert de cylindre de contrepression sur lequel passe le tissu. Le cylindre *b* est le cylindre imprimeur gravé ; il est placé derrière le bras métallique *t* oscillant en *o*. Les bras *t* et *t'* forment la partie essentielle, qui maintient, à l'aide de la vis *v*, la distance entre les deux cylindres, juste nécessaire pour chaque sorte de cylindres et de tissus, afin que seules les parties en relief du tissu soient imprimées. Si la vis agit sur le levier *t* de la manière représentée, le mouvement est très sensible. Le cylindre *b* peut être élevé et abaissé afin de pouvoir être placé, autant que possible, parallèlement au cylindre *a*. Des poids P ou un ressort convenable *c* attirent le cylindre gravé *b* vers le cylindre de contrepression *a*. Le tissu T passe sur le cylindre *a* en faisant un angle. De cette manière, les cylindres peuvent s'approcher l'un de l'autre seulement à une distance déterminée d'avance, tandis qu'au contraire ils peuvent être éloignés l'un de l'autre quand une partie plus épaisse que le tissu, telle qu'une couture ou partie analogue, est forcée de passer entre les deux cylindres.

Vice versa b peut être lisse et tourner sur place et *a* peut être fixé derrière le bras *t'*. Les bras *t* et *t'* peuvent être placés sur l'un ou l'autre côté des axes, comme il



est indiqué par le trait pointillé, le fonctionnement de la machine étant toujours le même.

VIII. — **ROULEAUX D'IMPRESSION (Bouchage des gravures des —)**, par M. **J.-A. DEJEY** (B. F. 408616). — On garnit la table du rouleau à boucher avec une encre d'imprimerie contenant du bitume de Judée ou résine en poudre, de façon à donner à cette encre une certaine épaisseur, en même temps que la résistance nécessaire pour résister aux bains d'électrolyse et de décapage. Ce garnissage (appelé tamponnement) se fait au moyen d'un rouleau lithographique dit rouleau lisse qui permet de noircir en très peu de temps toute la table du rouleau sans toucher au creux de la gravure. Ce tamponnement fait, et l'encre ayant une certaine épaisseur, il en résulte que le dépôt électrolytique, fait jusqu'à la hauteur de l'encre, se trouve, après nettoyage du rouleau, avoir une certaine saillie qui lui fait ressembler aux rouleaux de boîtes à musique.

Ce relief de cuivre déposé va précisément servir à la compression, et il suffit pour cela de laminer le rouleau avec une molette d'acier, ou de marteler ce cuivre, mais le premier moyen est plus rapide, pour avoir un cuivre aussi comprimé et dense que celui du rouleau.

Ce cuivre déposé électriquement est un cuivre pur, tandis que le rouleau est lui-même en cuivre du commerce, composé d'un certain alliage, lequel diffère avec la provenance des rouleaux.

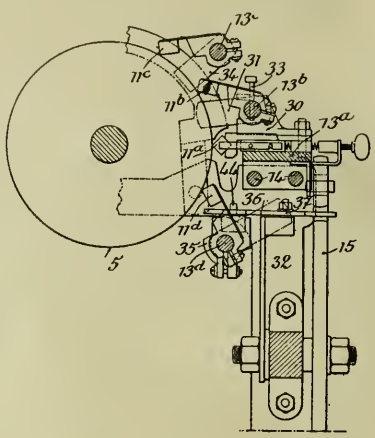
Pour obtenir un dépôt de cuivre analogue, il faut employer comme électrolyte un bain de cyanure et comme anode un métal de même provenance que le rouleau à boucher, en observant bien qu'il faut, dans ce cas, agir avec un courant assez fort, sans quoi les corps étrangers ne sont pas dissous, et c'est le cuivre pur seul qui est décomposé ; c'est une question de tâtonnement de début.

VIII. — **MACHINE A IMPRIMER LES TISSUS**, par M. **D. TARPENT** et **M. GARAUDE** (add. 11796 au B. F. 405256). — La modification concerne les peignes raclant et répartissant la couleur.

A la figure, plusieurs peignes, 11^a, 11^b, 11^c, 11^d, sont disposés en face de différentes génératrices du cylindre lisse 5 qui reçoit la couleur. Chacun de ces peignes peut consister en une règle unique allant d'un bout à l'autre du cylindre ou, de préférence, en plusieurs règles placées bout à bout et fixées de manière facilement amovible sur un support commun, afin qu'on puisse varier davantage les dessins.

Le peigne peut être monté rigidement sur son support commun, celui 11^a par exemple, ou bien élastiquement, les règles élémentaires étant portées chacune par un ou plusieurs ressorts, comme il est indiqué pour les peignes 11^b, 11^c, 11^d.

Un mouvement de va-et-vient est imprimé au support 13^a du peigne 11^a de la manière déjà décrite au brevet principal, c'est-à-dire au moyen d'un levier 15 actionné par une came dont le profil varie suivant les dessins à obtenir. Ce support 13^a consiste en une barre qui est guidée sur deux tiges horizontales 14.



Le peigne 11^b est fixé sur une tige horizontale 13^b, qui passe librement à travers des coussinets 30 portés par la barre 13^a et à travers des coussinets 31 portés par le bâti fixe 32 de la machine. Au moyen d'une goupille 33, on peut solidariser la tige 13^b avec les coussinets 30 ou 31 suivant qu'on désire la faire participer au mouvement de va-et-vient de la barre 13^a ou la maintenir immobile.

Le peigne 11^c est porté par une tige 13^c, qui est montée dans des coussinets 34 fixés au bâti, de sorte que ce peigne est toujours immobile.

Le peigne 11^d est au contraire animé de mouvements de va-et-vient inverses de ceux du peigne 11^a. A cet effet, il est monté sur une tige 13^d qui coulisse librement dans les coussinets 35 et qui est commandée par le levier 15 au moyen d'un balancier 36 oscillant en 37 sur le bâti. On peut varier au besoin l'amplitude des mouvements de la tige 13^d en déplaçant par exemple le pivot 37 du balancier ou le tenon 44 qui entraîne cette tige. Au besoin on pourra supprimer l'action du levier 15 sur le balancier 36 afin de rendre la tige 13^d immobile.

Ces différents peignes permettent d'obtenir déjà une très grande variété de dessins. On peut augmenter encore cette variété au moyen d'un autre dispositif, qui consiste en un frotteur monté excentriquement sur un axe rotatif et appuyé légèrement sur un cylindre par l'action d'un ressort. Lorsque le frotteur et le cylindre tournent simultanément, le premier décrit sur le second une série de cycloïdes.

IX. — APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

IX. — **LUSTRAGE DES FILÉS**, par M. **A.-J. PALMER** (B. F. 408303). — D'après l'auteur, son procédé permettrait d'augmenter le lustre obtenu de la façon ordinaire et de le rendre invisible à l'eau froide et à l'eau chaude. Pour cela, on fait passer la marchandise complètement mouillée entre des cylindres fortement chauffés à une vitesse tellement considérable (par exemple 30-40 mètres à la minute) que, malgré la haute pression et la haute température, elle sort des cylindres encore mouillée. Dans ce cas, l'eau agit comme moyen préservateur, en limitant l'action de la chaleur à la surface et en protégeant l'intérieur de la marchandise contre toute destruction par la pénétration de la chaleur, de sorte que ce n'est qu'à l'endroit où la marchandise vient en contact avec les cylindres que se produit un lustre sur la surface. En même temps, la vapeur d'eau dégagée de la marchandise après la compression fait disparaître, en une seule opération, la partie non résistante et commune du lustre, sans qu'une vaporisation spéciale soit nécessaire par la suite.

Pour donner partout aux filés et autres substances analogues un lustre durable, on les fait passer sous forme de chaîne les uns à la suite des autres, entre deux calandres dont le cylindre d'acier est en bas dans l'une des calandres et en haut dans l'autre. Pour faire disparaître la forme écrasée, on peut, si on le désire, faire gonfler par la suite les filés dans de l'eau chaude.

IX. — **FILS BRILLANTS A ÉCLAT MÉTALLIQUE**, par la **FARBENFABRIKEN V. F. BAYER** (B. F. 408370). — Les fils d'or ou d'argent employés dans l'industrie étaient préparés jusqu'à présent par enroulement de bandes ou fils métalliques autour de fils textiles. La difficulté principale, qui est inhérente à la fabrication de cet article, consiste en ce que le métal n'est pas suffisamment fixé sur ces fils.

Or, on a trouvé qu'on peut obtenir des fils de ce genre, ayant un très bel éclat métallique, et dans lesquels la couche de métal est bien fixée au fil, en traitant les fils textiles, tels que fils de coton, de lin, de laine, de soie, de caoutchouc ou de métal, etc., par une solution d'un acétate de cellulose renfermant un bronze moulu ou une poudre métallique, avec ou sans addition d'un pigment approprié, le fil étant ensuite parachevé, par exemple, lissé, pressé, cannelé, etc., par les procédés connus.

Ex. 1 : On fait passer lentement un fil de coton à travers une solution à 10 p. 100 d'acétate de cellulose (voir le brevet français n° 317.007, du 18 décembre 1901) dans du chloroforme renfermant 15 p. 100 de bronze d'or, on laisse sécher à l'air le fil après avoir quitté le mélange, et on met sur le dévidoir le fil d'or ainsi obtenu.

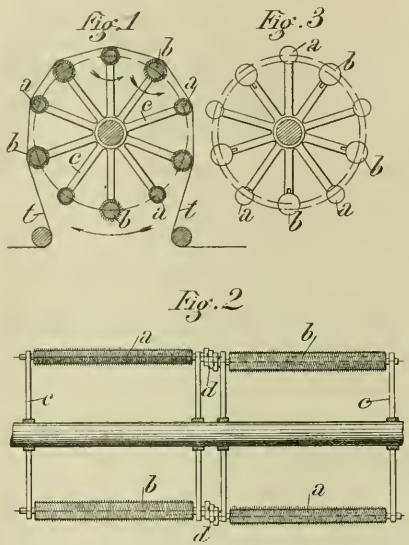
Ex. 2 : On fait passer un fil de coton, qui a traversé d'abord une solution de cellulose acétylée par une solution à 10 p. 100 d'acétate de cellulose (voir le brevet français n° 371.447, du 27 octobre 1906), dans de l'acétone renfermant 30 p. 100 de bronze de cuivre. Le fil passe ensuite à nouveau dans une solution d'acétate de cellulose, avec ou sans addition de colorant, on laisse sécher à l'air le fil après avoir quitté le mélange et on le met sur le dévidoir.

Par addition de couleurs, on peut obtenir les nuances les plus variées.

§ B. — *Machines et appareils.*

IX. — **LAINAGE (Perfectionnements aux machines pour —)**, par M. **J. VERRIÈRE** (B. F. 408824). — Il s'agit des machines à lainer « à poil et contre-poil ». Le principe de ces machines, comme on le sait, repose sur un certain écart entre la vitesse circonférentielle des travailleurs et leur vitesse de translation, écart en plus pour l'une des séries de travailleurs, écart en moins pour l'autre série.

Jusqu'ici, on a obtenu ces écarts en faisant varier seule la vitesse circonférentielle, soit en commandant mécaniquement les travailleurs, ce qui amène une grande complication, soit en donnant à chaque série



Dispositif pour machines à lainer.

de travailleurs un diamètre différent, moyen plus simple, mais ne permettant pas de régler à volonté l'énergie de l'action due au rapport essentiellement fixe de ces diamètres.

Au contraire, dans le système de l'auteur, les écarts de vitesse dont il est parlé plus haut sont obtenus en faisant varier la vitesse de translation des travailleurs, ce qui permet, comme on le verra plus loin, de régler à volonté l'action de ces travailleurs, même pendant la marche de la machine.

Les figures 1, 2 et 3 représentent schématiquement le principe du système.

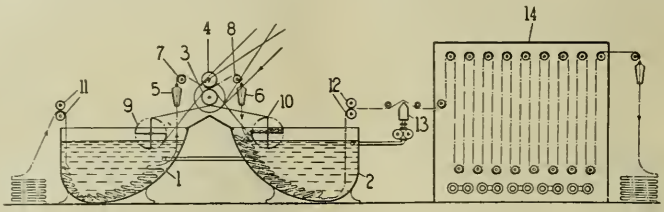
Les travailleurs *a*, *b*, de diamètres inégaux, sont placés bout à bout (fig. 2) et rendus solidaires dans leur mouvement de rotation ; ils sont montés à la circonférence du tambour *c*, de manière à ce que les gros diamètres alternent avec les petits dans chaque moitié du tambour ; le tissu *t*, en deux pièces, s'appuie sur chacune de ces moitiés ; les épingles des petits rouleaux *a* sont dirigés dans le sens de rotation du tambour et celles des gros rouleaux *b* sont dirigés en sens inverse. Si les rouleaux *a* et *b* ont un axe commun invariable, le dispositif devient celui décrit dans le brevet du 25 mai 1909, n° 403348, appartenant au

demandeur et dans lequel la différence de diamètres des rouleaux détermine seule l'énergie de l'action sur le tissu.

IX. — **CARBONISATION (Dispositif pour acider les pièces de tissu et de feutre**, par M. **R. JAHR** (B. F. 409273). — L'acidage continu et automatique des pièces de tissu et de feutre d'une certaine largeur a toujours présenté de grandes difficultés, surtout lorsque l'on doit opérer sur de grandes quantités ; c'est pourquoi les différentes méthodes employées jusqu'à ce jour pour effectuer cette opération ont toutes été abandonnées pour revenir au procédé qui consiste à acider les produits lorsqu'ils sont en écheveaux et à les égoutter ensuite au moyen de la force centrifuge.

La présente invention a pour but de permettre l'acidage, l'égouttage et la carbonisation continus des pièces de tissu et de feutre ; ces opérations s'effectuent dans un espace relativement restreint et lentement, de façon à avoir un acidage aussi parfait que celui obtenu en opérant sur les écheveaux.

L'objet de la présente invention est représenté, à



Appareil à acider et à carboniser.

titre d'exemple, au dessin annexé : entre les deux cuves à acider 1 et 2 sont disposés les deux rouleaux 3 et 4 du transporteur, qui sont commandés par une courroie croisée et une courroie non croisée, ou par tout autre moyen connu pouvant leur donner des mouvements en sens inverses. La vitesse de rotation de ces rouleaux ou la durée du mouvement sont à déterminer d'après le fonctionnement du sécheur par aspiration et du four à carboniser. 5 et 6 sont deux appareils plieurs, 7 et 8 deux rouleaux tracteurs et de guidage reliés à la commande et dont les dispositifs d'arrêt sont déclenchés de la façon connue, au moment de la marche arrière du tissu ; 9 et 10 sont deux roues à augets, qui projettent le liquide acidulé sur les plis de l'étoffe au moment où celle-ci pénètre dans les cuves; 11 et 12 sont deux paires de rouleaux; les premiers servant au transport du tissu dans les cuves, les derniers étant destinés à retirer le tissu des cuves et à en exprimer par pression le liquide acidé. L'étoffe est ensuite conduite d'un mouvement uniforme dans le four à carboniser 14, en passant au-dessus du sécheur par aspiration 13.

XI. — RENSEIGNEMENTS ÉCONOMIQUES ET COMMERCIAUX

XI. — SOIE ARTIFICIELLE (L'industrie de la —). (*Chem. Trade J.*, 8 janv. 1910.)

La production mondiale de la soie artificielle en 1908 paraît être d'environ 4.000.000 de kilogrammes. Sur cette quantité le procédé à la nitrocellulose, exploité en Allemagne par les « Vereinigte Kunstseide-fabriken, Francfort, rentre pour 2.000.000 de kilogrammes, et pendant 1909 a pris une extension plus grande encore ; le procédé à l'oxyde de cuivre ammoniacal, des Vereinigte Glanzstoff-Fabriken d'Elberfeld intervient pour 1.450.000 kilogrammes. La production totale allemande comprend 1.200.000 kilogrammes; elle est inférieure de 300.000 kilogrammes à sa consommation.

La soie viscose, fabriquée pour la première fois sur une grande échelle en 1907, se développe de plus en plus grâce à sa finesse et à son brillant. Il en a été fabriqué 600.000 kilogrammes. Le tableau suivant indique les résultats obtenus en 1908 par les différentes compagnies travaillant d'après les procédés à la nitrocellulose :

COMPAGNIES	PRODUCTION en KGR.	BÉNÉFICE	DIVIDENDE o/o	CAPITAL	FOND d'amortissement	RÉSERVE	RÉSERVES TOTALES
Soie Chardonnet. Besançon.	700.000	1.151.504 Fr.	60	900.000 Fr.	50.000 Fr.	—	3.988.560 Fr.
Soie artificielle de Tubize. .	500.000	2.294.575 Fr.	50	1.010.000 Fr.	516.774 Fr.	350.000 Fr.	920.000 Fr.
Ver. Kunst. A. G. Francfort.	425.000	720.896 M.	10	365.000 M.	245.703 M.	200.000 M.	2.629.130 M.
Soc. Hongroise Sarvar . . .	250.000	790.000 C.	—	—	276.000 Fr.	—	—

La dernière compagnie devait à la liquidation de l'année précédente 204.599 Cr. La Societa Italiana della Sete artificiale de Pavia, exploitant le même procédé, a perdu 30.763 lire. La compagnie Tubize annonce une extension de son exploitation. Le procédé à l'oxyde de cuivre ammoniacal, si l'on en juge par les profits des différentes compagnies qui l'exploitent, donne des résultats plus uniformes :

COMPAGNIES	PRODUCTION en KGR.	BÉNÉFICE	DIVIDENDE o/o	CAPITAL	FOND d'amortissement	RESERVE	RÉSERVES TOTALES
Ver. Glanzstoff Fab. Elberfeld	800.000	2.876.889 M.	40	1.000.000 M.	1.059.437 M.	550.000 M.	3.962.323 M.
E. Dester. Glstf. St Polten .	250.000	772.680 M.	10	324.614 M.	324.614 M.	68.242 M.	15.152 M.
Soie artificielle. Paris. . . .	200.000	511.622 Fr.	17	800.802 Fr.	142.262 Fr.	20.297 Fr.	86.543 Fr.
Soie artificielle, Izieux .	150.000	380.391 Fr.	6	149.354 Fr.	137.953 Fr.	31.121 Fr.	31.121 Fr.

A la suite de la loi anglaise sur les brevets, les *Vereinigte Glanzsoff Fabriken* ont été obligées de former une nouvelle compagnie, la British Glanzstoff Manufacturing Company Limited, Liverpool, au capital de 125.000 livres, qui doit produire 250.000 kilogrammes par an.

Dans les tableaux ci-dessus ne figurent pas la soie viscose, car les principaux industriels qui exploitent ce procédé, les Henkel Donversmarck'shen Kunstseiden et les Acetatwerke de Sydousane, sont en société privée et ne publient pas de rapport. Leur production est estimée à 120.000 kilogrammes. En Angleterre MM. Courtauld et Cie de Coventry disent avoir produit 375.000 kilogrammes, en 1908, avec un bénéfice de 46.968 livres. Une autre société, la Société générale de la soie viscose d'Alost (Belgique), est en bonne voie de réorganisation.

P. CARRÉ.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 2 JUIN 1910[1]

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ A. — *Minéraux.*

Procédé pour l'obtention d'alcalis caustiques anhydres [*Chem. fab. Greisheim-Elektron*] (B. F. 410238, du 11 déc. 1909-14 mai 1910).

Installation pour la fabrication de l'acide sulfurique [*F.-J. Falding*] (B. F. 410556, du 22 nov. 1909-24 mai 1910).

Procédé de préparation de composés organo-métalliques plus particulièrement destinés à la fabrication de filaments pour lampes à incandescence [*Compagnie française pour l'exploitation des procédés Thomson-Houston*] (B. F. 410562, du 30 nov. 1909-24 mai 1910).

Procédé et appareil pour la décomposition électrolytique des sels alcalins [*J. Grenwood*] (B. F. 410644, du 20 déc. 1909-25 mai 1910).

Perfectionnements à la fabrication de la silice gélatineuse [*A. Poulsen*] (B. F. 410716, du 27 déc. 1909-27 mai 1910).

Procédé pour la fabrication électrolytique de sels difficilement solubles des métaux lourds [*C. Luckow*] (B. F. 410747, du 28 déc. 1909-27 mai 1910).

Procédé continu de fabrication de sulfate de cuivre, avec l'obtention simultanée des métaux précieux et autres contenus dans le cuivre traité [*T. Haege*] (B. F. 410857, du 24 nov. 1909-1er juin 1910).

Procédé pour l'obtention d'azote très pur, par simple retour en arrière [*Société l'Air liquide*] (B. F. 410933, du 25 mars 1909-2 juin 1910).

§ B. — *Organiques.*

Procédé de production de dérivés « thio » des diarylaminés ou de leurs dérivés [*Act. Gesel. für Anilin fabrik.*] (B. F. 410382, du 15 déc. 1909-19 mai 1910).

On chauffe une diarylamine ou un de ces dérivés avec du soufre en présence d'une substance catalytique avec ou sans dissolvant.

CELLULOSE. — **Procédé pour la production de nouveaux dérivés acétylés de la cellulose par transformation directe de la cellulose naturelle** [*A. Pauthonier*] (B. F. 409465, 20 nov. 1909-23 avril 1910).

[1] Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres-coupons internationaux.

IV. — FIBRES TEXTILES

§ B. — *Artificielles.*

Perfectionnements aux boîtes pour recevoir et mettre en bobines les matières filamenteuses et plus spécialement destinées aux appareils pour le filage de la soie artificielle [*J. Courtand et Cie*] (B. F. 409078, 15 nov. 1909-12 avril 1910).

Procédé et dispositif pour le filage de la soie artificielle [*B. Lœwe*] (B. F. 403243, 18 sept. 1908-28 oct. 1909.) (Analysé p. 207.)

VII. — TEINTURE

§ B. — *Machines et appareils.*

Machine à teindre [*J. T. Psarski*] (B. F. 408307, 26 octobre 1909-24 mars 1910). (Analysé p. 211.)

Tube à cannettes, pour la teinture des fils en cannettes ou en pelotes [*F.-H. Daniell*] (B. F. 408400, 28 octobre 1909-25 mars 1910). (Analysé p. 213.)

Procédé de teinture de fils en cannettes ou en pelotes [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*] (B. F. 408424, 29 octobre 1909-26 mars 1910). (Analysé p. 213.)

Mode de bobinage du fil pour la teinture [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*] (B. F. 408480, du 30 octobre 1909-28 mars 1910). (Analysé p. 213.)

Appareil de teinture à circulation de bain [*Textil-Maschinenfabrik. B. Cohnen*] (B. F. 408488, 30 octobre 1909-28 mars 1910). (Analysé p. 212.)

Perfectionnements dans les procédés de teinture du fil en cannettes [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*] (B. F. 408508, 2 novembre 1909-29 mars 1910). (Analysé p. 213).

Support de fil pour la teinture [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*] (B. F. 408600, du 3 novembre 1909-31 mars 1910). (Analysé p. 213.)

Machine à traiter chimiquement toutes espèces de textiles sur bobines [*T. Robatel, J. Buffaud et Cie*] (1re add. 11767, du 6 nov. 1909-4 mai 1910, au B. F. 403148). (Analysé p. 214.)

Rouleau de pression entraîné par contact par un autre rouleau commandeur, jouant le rôle de comprimeur, satineur ou d'exprimeur de liquide dans le lavage des laines brutes, les lissenses, etc. [*J. Florin*] (B. F. 409720, 22 nov. 1909-29 avril 1910).

Machines pour retourner automatiquement les écheveaux de fil sur les bâtons de tein-

ture [*J. Schlumpf*] (B. F. 409102, 15 octobre 1909-14 avril 1910).

Ce brevet comprend 10 pages et 4 planches, on ne peut pas l'analyser.

VIII. — **IMPRESSION**

§ A. — *Procédés.*

Production de dérivés aldéhydiques et leurs applications comme rougeants [*Badische*] (4e addit. 11743, du 4 nov. 1909-20 avril 1910, au B. F. 350607).

§ B. — *Machines et appareils.*

Machine à imprimer les côtes en relief d'un tissu [*E. Bontemps*] (B. F. 408523, du 28 août 1909-19 mars 1910). (Analysé p. 217).

Procédé de bouchage des gravures de rouleaux d'impression [*J.-A. Dejey*] (B. F. 408616, 3 novembre 1909-1er avril 1910). (Analysé p. 218.)

Machine à imprimer les tissus [*D. Tarpent et M. Garaude*] (1re add. 11796, du 20 nov. 1909-4 mai 1910, au B. F. 405256). (Analysé p. 218.)

IX. — **APPRÊTS**

§ A. — *Procédés.*

Enduit nacré et son procédé de fabrication (*J.-B. Paisseau-Feil*) [B. F. 407092, du 21 décembre 1908-18 février 1910). (Analysé p. 158.)

Procédé pour donner du lustre aux filés et autres substances analogues [*A.-J. Palmer*] (B. F. 408303, du 26 octobre 1909-24 mars 1910). (Analysé p. 219.)

Fils brillants à éclat métallique [*F. Bayer*] (B. F. 408370, 27 octobre 1909-25 mars 1910). (Analysé p. 219).

§ B. — *Machines.*

LAINAGE. — **Perfectionnements aux machines à lainer** [*J. Verrière*] (B. F. 408824, 10 novembre 1909-6 avril 1910). (Analysé p. 219.)

Système de coussinet pour les cylindres laineurs des laineuses à tambour [*J. Ermbter et C. Roesch et Cie*] (B. F. 408620, du 4 novembre 1909-1er avril 1910).

Système de coussinet pour les cylindres laineurs des laineuses à tambour [*J. Ermbter et C. Roesch et Cie*] (1re add. 11830, du 22 nov. 1909-11 mai 1910, au B. F. 408620).

Temple mécanique pinçant et glissant à traction réglable pour étirage en largeur de bandes d'étoffes en tous genres [*J. Klutgens et A. Coenen*] (B. F. 408898, 12 octobre 1909-7 avril 1910.)

Nouveau papier peint repoussé [*W. Wankelmuth*] (B. F. 408623, 4 novembre 1909-1er avril 1910).

Sur un fond de papier ou de tissu, on applique une mince couche de couverture d'une masse ressemblant au linoléum, puis on imprime une empreinte qui agit à la fois sur la couche et sur le fond de support. Cette empreinte peut être colorée.

Dispositif d'arrêt perfectionné pour parcuses encolleuses et autres machines textiles [*P. Houvesiaghel*] (B. F. 409938, 4 déc. 1909-6 mai 1910).

Machine à couper le bord brut des papiers de tapisserie [*J. Evans*] (B. F. 408986, 12 nov. 1909-9 avril 1910).

Machine à mesurer et à couper les étoffes en pièces [*C. H. Lunts*] (B. F. 409463, 20 nov. 1909-23 avril 1910).

Procédé et dispositif pour la fabrication, au moyen de matières fibreuses, d'une masse pareille au linoléum [*N. Reif*] (1re add. 11814, du 26 nov. 1909-11 mai 1910, au B. F. 393868).

Machine pour empiler les tissus, pour couper les vêtements [*Machinery Company*] (B. F. 410096, du 7 déc. 1909-10 mai 1910).

ASSOCIATION GÉNÉRALE DES CHIMISTES DE L'INDUSTRIE TEXTILE

Cette Association a été fondée à la suite d'une réunion préparatoire, qui a eu lieu le samedi 16 avril 1910, au restaurant Weber, à Paris, sous la présidence de M. Ed. Justin-Mueller.

Étaient présents : MM. Max Bæchler, Francis Beltzer, Louis Bernard, Ch. Blanc, A. Bot, H. David, P. Dosne, J. Fontanez, E. Greiner, Henri L'Huillier, L. Kettner, Émile Kœchlin, A.-L. Loriot, P. Montavon, Nivette, André Ollier, Georges Ovigneur, Jules Persoz, Pétréano, O. Piequet, Marcel Schœn, M. Silbereisen, Ed. Sifferlen, Charles Tainturier ; total : 25 présences.

Excusés : MM. Félix Binder, A. Beck, A. Brylinski, A. Bræmer, Nestor Debiève, Joseph Dépierre, Léon Bloch, Jacques Gros, P. Chardon, P. Hoffmann, C. Kurz, F. Maréchal, René Meyer, Moretti, Julien Ramet, G. Roussel et Henri Suender.

Après la constitution officielle de l'union sous le nom de :

Association générale des chimistes de l'industrie textile

il fut procédé à l'élaboration des statuts, qui furent arrêtés après de longs débats. Les articles les plus importants sont :

Article premier. — L'Association a pour but :

1° L'avancement et la propagation des études de la chimie appliquée aux textiles ;

2° La sauvegarde de la propriété intellectuelle de ses membres ;

3° De mettre en contact les chimistes, techniciens et industriels, pour établir un lien de solidarité.

L'Association a son siège à Paris et des groupes dans les différents centres.

Art. 6. — Tout différend qui concerne la propriété intellectuelle surgissant entre manufacturier et chimiste pourra être soumis au Conseil d'Administration, qui nommera une commission spéciale mixte, agréée par les deux parties. Cette commission sera chargée d'étudier la question dans un but de conciliation.

Les statuts seront, selon la loi du 1er juillet 1901, déposés à la Préfecture, et un exemplaire sera adressé à chaque membre.

La cotisation a été fixée à **10 francs** par an.

En troisième lieu, l'Assemblée a procédé à la nomination du Conseil. Ont été nommés :

Président : M. Ed. Justin-Mueller, ingénieur chimiste, 96, boulevard Péreire, à Paris.

Vice-Présidents : MM. O. Piequet, ingénieur-chimiste, 6, rue des Forgettes, à Rouen.

H. David, industriel, à Arcueil (Seine).

Secrétaire : M. Francis J.-G. Beltzer, ingénieur-chimiste, 21, boulevard Bineau, à Levallois-Perret (Seine).

Trésorier : M. Ed. Sifferlen, ingénieur-chimiste, 44, rue Vital, à Paris.

Membres du Conseil :

MM. P. Biehler Le Roi, industriel, à Bourg-de-Thizy.
Félix Binder, ingénieur-chimiste, à Mulhouse.
Albert Brylinski, ingénieur-chimiste, à Épinal.
Nestor Debiève, industriel, à Valenciennes.
Joseph Dépierre, ingénieur-chimiste, à Cernay.
Paul Dosne, ingénieur-chimiste, à Paris.
F. Dupetit, industriel, à Amiens.
P. Montavon, ingénieur-chimiste, à Paris.
Georges Ovigneur, industriel, à Halluin (Nord).
P. Sisley, ingénieur-chimiste, à Lyon.

Ont été nommés ensuite :

1° *Présidents d'honneur :* MM. Albin Haller, membre de l'Institut ; Émilio Nœlting, directeur de l'école de chimie de Mulhouse.

2° *Membres d'honneur :* MM. Charles Lauth, Jules Persoz, Maurice Prud'homme, A. Renard, Frédéric Reverdin, A. Rosenstiehl, Albert Scheurer, Léo Vignon.

Jusqu'à ce jour l'Association compte 105 membres, dont :

95 *membres titulaires* et 10 *membres d'honneur*.

Pour être membre, on n'a qu'à se faire inscrire par un membre du bureau.

L'Association publiera mensuellement, sous forme de chronique technique, un résumé de toutes les choses nouvelles et intéressantes concernant la branche. Elle aura en outre un bulletin par an, dans lequel seront publiés le compte rendu de la réunion annuelle et la liste des membres. L'Association, à part les conférences faites aux réunions annuelles, ne publiera pas de travaux, de façon à ne pas empiéter ni sur les grands organes existants ni sur les Sociétés industrielles. Elle sera le complément des Comités de chimie de ces sociétés, en formant un lien entre leurs membres.

Dans le but de faciliter les relations de cordialité, l'Association a prévu les groupes régionaux, qui se réuniront, sans ordre du jour, sans obligation aucune et de façon *non* officielle.

M. P. Dosne, 204, boulevard Raspail à Paris, a accepté la fonction d'organisateur du groupe de la région parisienne, qui se réunira le premier samedi de chaque mois, au café du Globe, boulevard de Strasbourg, à Paris.

PARTIE COMMERCIALE

LE COMMERCE DE LA DRAPERIE EN BELGIQUE

M. Jeanjean, vice-président de la Chambre de Commerce de Charleroi, a publié récemment les renseignements suivants :

Avant toute chose, il est regrettable de constater l'indifférence des Français pour l'article draperie, servant principalement à confectionner des vêtements pour hommes.

Le marché belge est totalement délaissé par les fabricants français, et pourtant il y aurait sous ce rapport un immense débouché pour nos compatriotes. La Belgique évidemment produit beaucoup dans cette branche, mais il faut reconnaître que, malgré cette production intense, le pays achète énormément de la draperie en Angleterre, en Hollande, et surtout en Allemagne. L'importation en Belgique de cet article de provenance française est insignifiante, mais, par contre, nous estimons qu'en 1909 l'Allemagne seule a certainement doublé le chiffre de ses exportations ici.

La Belgique est un pays où l'on s'habille bien, il faut évidemment des choses nouvelles, soit comme coloris, ou genre de fabrication, et, sous ce rapport, nos compatriotes ne s'inspirent pas assez des choses nouvelles que l'on produit à l'étranger. Il existe une petite localité allemande dont les produits, il y a une dizaine d'années, étaient inconnus ici. Il a suffi que quelques petits fabricants, après s'être rendu compte de l'important du marché belge, se soient mis à fabriquer des tissus au goût de ce pays. Eh bien, nous estimons, sans crainte d'être démentis, que certainement cette petite localité place en Belgique actuellement un minimum de 30.000 pièces, ce qui représente au bas mot un chiffre de 5.000.000 de francs d'affaires pour une seule localité.

Ces marchandises sont très faciles à faire et nous avons l'équivalent comme fabrication en France, à Vienne, dans le département de l'Isère.

Il y a vingt à vingt-cinq ans, on voyait assez fréquemment des courtiers des places de Vienne, Mazamet, Elbœuf, Sedan, Tourcoing et Roubaix. Actuellement, sous prétexte que les fabricants ont, en France, un écoulement facile de leur marchandise, protégés qu'ils sont par les droits d'entrée, c'est un événement de voir encore un Français venir nous offrir ses produits, et, lorsque l'on se fait, comme patriote, un devoir de leur montrer ce que l'étranger nous offre, ces industriels vous répondent qu'ils ne peuvent produire à ce prix et, comme ils n'ont aucun succès avec leurs échantillons, ils s'abstiennent de venir à nouveau, et voilà comment les étrangers prennent leur place. Nous posons cette question à Messieurs les industriels français : Comment est-il possible qu'ils ne s'outillent pas pour faire ce qui se fait à l'étranger ?

Il y a des vérités qu'il est bon de pouvoir dire, nous, Chambres de Commerce françaises à l'étranger, dirigées par de notables commerçants français, nous sommes seules à même de voir les efforts que font les nations étrangères pour se créer des débouchés hors de leur pays et, de ce fait, drainer les capitaux étrangers pour les rapporter chez eux. Eh bien, les Français, sous ce rapport, ne font pas les efforts qu'ils devraient faire.

L'écrivain cite un fait typique, qui lui est arrivé personnellement. Il y a une quinzaine d'années, agissant comme fondé de pouvoirs de la principale firme belge, — celle-ci universellement connue, possédant de nombreuses succursales, et un crédit assis de plus de 100 millions — voulant favoriser sa patrie s'adresse à quatre commissionnaires en draperie de Vienne (Isère) pour avoir les collections de ce que les fabricants de cette contrée produisaient, afin de passer des commandes qui auraient été conséquentes. Un seul a daigné répondre, et voici sa réponse : « Messieurs, avant de vous envoyer les échantillons que vous demandez, je vous demande si, en cas de commande, vous m'autoriserez à envoyer ma marchandise contre remboursement, car il nous est difficile d'obtenir des renseignements sur l'étranger. »

Après une réponse semblable, et si décourageante, que doit-on faire ? et pour que ce récit ne soit pas mis

en doute, nous citons le nom de la firme demanderesse qui existe toujours, dont le chef a été président de la Chambre de Commerce française de Bruxelles, connu de tous les ambassadeurs, consuls et vice-consuls de Belgique : il s'agissait de la firme François Thiéry et Co, dont le frère possède de multiples maisons en France sous la raison sociale Thiéry et Sigrand.

Pour terminer, disons que la firme en question est en rapports suivis avec les principales fabriques d'Angleterre, d'Allemagne et d'Autriche, et quand elle daigne entrer en rapport avec un nouveau fournisseur et qu'elle demande des échantillons à une fabrique quelconque, celle-ci ne se contente pas de lui adresser, elle lui envoie de suite un de ses délégués (voilà la différence) et souvent le chef même de la maison.

Il y a actuellement déjà un grand effort à faire, mais il sera malheureusement au-dessus des forces lorsque les clients se seront alimentés complètement ailleurs, et si, par le fait de la production intense qui se développe un peu partout, les Français ne trouvaient plus en bonne partie assez d'écoulement chez eux, et devraient reconquérir entièrement les marchés étrangers, il y aurait à ce sujet une crise, que l'on pourrait éviter si l'on pouvait réagir dès maintenant.

L'INDUSTRIE TEXTILE AU MEXIQUE

Cette industrie a pris un développement considérable depuis quelques années. Elle compte un grand nombre de filatures très importantes, parmi lesquelles il convient de nommer : Rio Blanco, La Cia Industrial Veracruzana dans l'État de Vera-Cruz, la Cia Industrial de Atlisco dans l'État de Puebla, La Cia Industrial de Guadalajara dans l'État de Jalisco, La Magdalena dans le District fédéral. L'énonciation des impôts semestriels payés par ces quatre fabriques parlera pour elles quant à leur importance : 190.000 piastres, 75.000 piastres, 60.000 piastres, 60.000 piastres respectivement.

Leurs installations sont des plus modernes et peuvent marcher de pair avec les meilleures des États-Unis et d'Europe. Elles font de très jolis articles en mi-fins, mais leur principale production consiste dans l'article courant : les toiles de coton écrues, les percales imprimées, les calicots, les drills de coton. A l'ombre d'un tarif très protecteur, cette fabrication a chassé du marché mexicain les articles similaires d'Europe, d'où les importateurs ne reçoivent plus que les toiles plus fines. Nous oublions de dire que les toiles de Vichy, d'Alsace, de Mulhouse entrent déjà dans la sphère d'action de la plupart de ces grands établissements industriels.

Les fabriques de tissus de laine, moins nombreuses, font aussi de jolis progrès et s'attachent essentiellement à produire des draps se rapprochant davantage, au fini, de ceux qui viennent de l'étranger et surtout à perfectionner la solidité des couleurs, qui, jusqu'ici, n'avaient jamais offert de résistance.

Les fabriques de bonneterie ont aussi fait de sérieux progrès. Elles font principalement l'article bon marché, mais très résistant : chemisettes, chaussettes, caleçons, pour l'élaboration desquels elles emploient le coton égyptien.

En parlant des toiles peintes, il convient de parler aussi des *produits chimiques* qui s'y rattachent : je veux parler des couleurs. Nos fabriques suisses devraient se pénétrer du système employé par leurs concurrents allemands et qui, du reste, semblent leur donner un excellent résultat. Voici en quoi il consiste : chaque représentant a d'abord une forte consignation, qui lui permet de livrer tel ou tel article qui manque momentanément dans les filatures. Puis, pour faciliter le correspondant qui peut être très bon commerçant, avoir des relations superbes, sans pour cela posséder les connaissances techniques propres à l'aider vis-à-vis des hommes du métier, ils lui adjoignent, soit à demeure, soit périodiquement, un chimiste, qui, lui, peut discuter, avec toute connaissance de cause, les observations faites par les teinturiers, les chimistes de fabrique et faciliter ainsi les transactions.

Nous notons avec plaisir une sensible amélioration dans les importations aussi bien que dans les exportations, pour les sept premiers mois de l'année fiscale en cours : 17.120.670 piastres en plus à l'importation, 8.934 276 piastres en plus à l'exportation. (*Feuille officielle suisse du Commerce.*)

LE COMMERCE DES EXTRAITS TANNANTS ET COLORANTS A ODESSA

En général, les agents s'occupant à Odessa du placement des extraits tannants et colorants manquent de compétence : les tanneurs eux-mêmes sont souvent peu aptes à juger de la valeur des extraits qui leur sont présentés et ne savent pas choisir parmi les échantillons qui leur sont présentés par des agents d'occasion vendant, parfois d'ailleurs, toutes sortes de marchandises.

Certaines tanneries ont même pris le parti de faire venir des techniciens de France, la tannerie odessite étant dans l'impossibilité de travailler les peaux fines, notamment.

On s'accorde généralement à dire qu'il y a beaucoup à faire pour cet article en Russie méridionale. On importe, en effet, annuellement, 10.000 fûts d'extraits à Odessa et 15.000 dans les autres ports de la mer Noire.

Une société française s'occupant d'extraits tannants et colorants a, d'ailleurs, par suite des droits de douane qui frappent ces produits à l'entrée en Russie, établi une usine près de Riga, où elle traite le quebracho.

BIBLIOGRAPHIE

Sulla volatizzazione durante la stagio natura di alcune sostanzeche si applicano nella imbozzimatura delle sete crude, publié par le *Laboratorio di studi et esperienze sulla seta.* Milano, 1909.

Le laboratoire pour l'étude et l'expérience de la soie, de Milan, a déjà publié un certain nombre de travaux intéressants relatifs au conditionnement de la soie ; celui dont le titre précède a trait spécialement à la volatilisation de différents produits pendant les opérations du conditionnement.

ERRATUM

Dans le dernier numéro du 1er juin, p. 193 au bas de la 2me colonne au lieu de Jean Reler, lire : Jean Reber. Ce nom était d'ailleurs bien orthographié aux pages 176 et 177 du même numéro.

Ce numéro a été mis à la poste à Tours, le 6 Juillet à 7 heures du soir.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année — N° 164. — Tome XIV — 1er Août 1910

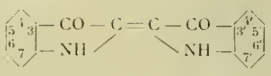
SUR LES ACIDES « INDIRUBINE ET INDIGOTINE SULFONIQUES »

LEUR NUANCE EN TEINTURE COMPARÉE A CELLE DES INDIGOTINES HALOGÉNÉES ET DE LA POURPRE ANTIQUE (DIBROMOINDIGOTINE 6, 6′ DE M. FRIEDLÄNDER)

Par M. P. JUILLARD.

(Avec 9 échantillons.)

Jusqu'à ces dernières années, l'indigo était la seule matière colorante appliquée en teinture par les méthodes dites à la cuve; mais depuis la découverte, après de laborieuses recherches, de procédés propres à fabriquer économiquement l'indigotine artificielle, les chimistes se sont efforcés de trouver des couleurs de constitution chimique analogue, susceptibles d'être développées comme le bleu de cuve. Dans une conférence récente faite à Berlin, M. R. Bohn (1) a passé en revue les couleurs les plus importantes sorties de ces investigations; parmi elles, figurent les dérivés halogénés, bromés ou chlorés de l'indigotine, obtenus soit par substitution directe de l'halogène à l'hydrogène des deux noyaux benzéniques, soit par synthèse au moyen des dérivés halogénés de l'indoxyle. Suivant la position de l'halogène dans la molécule de l'indigotine (4, 5, 6, 7) (4′, 5′, 6′, 7′),



la couleur obtenue est d'un bleu ou plus rougeâtre ou plus verdâtre, quoique toujours assez voisin de l'indigotine. Cependant, comme l'a montré M. P. Friedländer (2) dans un intéressant mémoire sur la pourpre antique, la dibromo-indigotine 6, 6′ synthétique, où l'atome de brome occupe la position para par rapport au groupe CO du chromogène, donne en teinture une nuance nettement différente de l'indigotine et de ses dérivés halogénés en 4, 4′, 5, 5′, et 77′; c'est un héliotrope (*R. G. M. C.*, 1910, janvier, échantillon 1) qui, ainsi que je l'ai reconnu, ressemble à s'y méprendre à celui fourni sur la fibre (laine, soie, etc.) par le dérivé sulfonique de l'indirubine naturelle cristallisée (Ech. 8). Cette similitude de nuance m'a suggéré sur la constitution de la pourpre antique quelques remarques, que j'expose plus loin.

Que les halogènes, notamment le brome, modifient la nuance de l'indigotine, il n'y a là évidemment rien de surprenant; l'éosine, type des dérivés halogénés de la fluorescéine, qu'on fabrique en bromant cette dernière, en est un exemple bien connu; d'autres groupes, aussi, dans le cas particulier de l'indigotine, ont un pouvoir analogue, c'est le cas du groupe sulfonique SO^3H, ainsi que je l'ai signalé déjà en 1892, à propos de l'acide indigotine tétrasulfonique (1), produit de la réaction de l'acide sulfurique fumant en excès sur l'indigotine ou sur l'acide indigotine disulfonique (carmin d'indigo raffiné en poudre). Tandis que le carmin d'indigo teint sur bain acide les fibres animales (laine, soie, etc.) en bleu plus pur, moins rougeâtre que l'indigotine (éch.

(1) *Berichte der deutschen Gesellschaft*, 1910, **33**, pp. 987-1007.

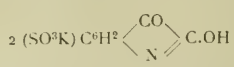
(2) *Berichte*, 1909, p. 765, et *R. G. M. C.*, 1910, **14**, p. 1.

(1) *Bulletin Soc. chimique de Paris*, 1892, p. 616. JUILLARD.

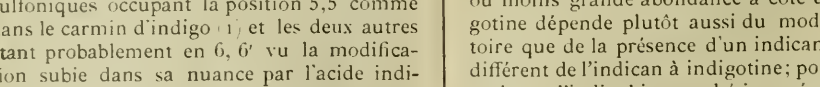
1, 2, 3, l'acide indigotine tétrasulfonique, dans les mêmes conditions, donne un bleu beaucoup plus rougeâtre (éch. 4, 5 et 6), bleu marine qui se rapproche assez sensiblement du bleu de cuve (éch. 14, *R. G. M. C.*, 1909, n° de février). On peut reproduire la nuance de l'acide indigotine tétrasulfonique au moyen d'un mélange de carmin d'indigo sec (indigotine disulfonate de soude ou indigotine S) et d'indirubine sulfo-conjuguée (éch. 7) héliotrope 8 ; pour 84 parties, 60 d'indigotine S, il faut 15 parties, 40 d'indirubine soit 32,40 d'indirubine pour 100 d'indigotine proprement dite; cette quantité considérable d'indirubine (éch. 8 et 9) marque bien le degré de rougeur dû à la présence des deux groupes nouveaux SO^3H introduits dans la molécule d'acide indigotine disulfonique.

L'acide indigotine tétrasulfonique, indépendamment de sa formule établie par l'analyse, se distingue aussi du dérivé disulfonique par l'aspect de son sel de soude, qui est en cristaux d'un bleu pourpre, et sa solution aqueuse diluée d'un bleu violet; par contre, celle du carmin d'indigo est d'un bleu verdâtre.

Dans l'acide indigotine tétrasulfonique, chaque noyau benzénique renferme deux groupes sulfoniques placés symétriquement ; en effet, par oxydation, on obtient un seul acide, isatine disulfonique caractéristique par son sel de potassium :



qui cristallise dans l'eau en prismes jaune orange, anhydres ; 100 grammes d'eau en dissolvent 8 gr. 30 à + 25° C. Deux groupes sulfoniques occupant la position 5,5' comme dans le carmin d'indigo (1) et les deux autres étant probablement en 6, 6' vu la modification subie dans sa nuance par l'acide indigotine disulfonique sous l'influence de l'acide sulfurique fumant, on peut assigner au dérivé tétrasulfonique de l'indigotine la formule :



ou $C^{16}H^6N^2O^2\,4(SO^3H)\,55'\,66'$

A l'aspect des échantillons 1, 2, 3 et 8, 9, on constate combien est manifeste la différence de nuance entre l'indigotine S (dérivé disulfonique de l'indigotine) et l'indirubine sulfonique dérivée de l'indirubine naturelle par sulfonation. L'indirubine a été obtenue, très pure, en beaux cristaux, en traitant par l'aniline bouillante certains indigos Java (marque Gondang), très riches en indirubine et faisant cristalliser encore une fois dans l'aniline le produit déposé par refroidissement du filtratum. Après essorage, lavage à l'alcool froid et dessication à l'air, l'indirubine se présente en un amas d'aiguilles microscopiques bien définies, très peu solubles dans l'alcool, un peu mieux à chaud, plus solubles dans l'acide acétique et surtout dans l'aniline chaude. Dissoute dans l'acide sulfurique concentré froid, six fois son poids, elle se convertit au bout de quelques heures en dérivé sulfonique. Cet acide sulfonique sous la forme libre ou de sel alcalin est soluble dans l'eau ; ces dissolutions aqueuses étendues ont sensiblement la même teinte rouge violet que les solutions acétiques ou alcooliques de l'indirubine, et comme je l'ai dit plus haut, elles teignent les fibres animales en bain acide additionné de sulfate de soude en héliotrope : échantillon 8 teint au 0,25 p. 100 et 9 avec 1,5 p. 100 d'indirubine qu'on a fait passer à l'état d'acide sulfonique. La constitution des cas dérivés sulfoniques n'a pas été étudiée encore.

D'après les recherches de Schunck et Marchlewski (1), l'indirubine naturelle est identique à l'indirubine artificielle obtenue par les différents procédés synthétiques.

L'indirubine artificielle prend naissance souvent en même temps que l'indigotine, son isomère, et avec les mêmes corps générateurs (2). En ce qui concerne l'indirubine naturelle, il semble que sa formation en plus ou moins grande abondance à côté de l'indigotine dépende plutôt aussi du mode opératoire que de la présence d'un indican spécial, différent de l'indican à indigotine; pour l'indigotine et l'indirubine synthétiques également, l'examen des formules des corps réagissants ne permet pas de prévoir rigoureusement lequel des deux isomères se formera (3) ; c'est l'expérience qui décide. Comme l'indoxyle fournit en s'oxydant de l'indigotine, il semble logique d'admettre avec M. Friedländer que la matière colorante produite par l'oxydation ménagée du bromindoxyle qu'il identifie avec la pourpre antique est bien le dibromindigo Br 6 Br 6'. Néanmoins, à cause des cas fréquents de formation simultanée des deux isomères

(1) Vorlander et Schubart, *Berichte*, 1901, p. 1860.

(1) *Berichte*, 1895, **28**, p. 539.
(2) Bayer, *Berichte*, **12**, p. 459.
(3) Bayer, *Berichte*, **14**, p. 1745.

indigotine et indirubine rappelés plus haut et de la similitude de nuance de la pourpre antique avec l'indirubine et ses dérivés connus, sulfonés ou halogénés, obtenus par synthèse

N° 166 (1). — **Indigotine S** (1 0/0).

N° 169 (4). — **Indigotine tétrasulfonate de soude** (1,5 0/0).

N° 167 (2). — **Indigotine S** (2 0/0).

N° 170 (5). — **Indigotine tétrasulfonate de soude** (3 0/0).

N° 168 (3). — **Indigotine S** (3 0/0).

N° 171 (6). — **Indigotine tétrasulfonate de soude** (4,5 0/0).

N° 172 (7). — **Indigotine S** (2,60 0/0). **Indigopurpurine ou indirubine sulfurique** (0,40 0/0).

N° 173 (8). — **Indigopurpurine ou indirubine** (0,25 0/0) en solution sulfurique (A comparer avec la pourpre antique).

N° 174 (9). — **Indirubine** (1,5 0/0) en solution sulfurique.

héliotrope ciba par exemple de l'industrie chimique de Bâle), il est permis, en attendant quelques travaux complémentaires, de ne pas écarter l'hypothèse qu'elle se rattache peut-être au groupe de l'indirubine, dont elle représenterait un dérivé dibromé.

Lyon, le 10 juin 1910.
Laboratoire Laroche et Juillard.

(*Reproduction interdite.*)

SUR LE « CONDITIONNEMENT » DES COULEURS FIXÉES SUR LES FIBRES TEXTILES

Par M. LÉON LEFÈVRE.

Dans sa très intéressante *Étude sur la détermination de la solidité des couleurs à la lumière*, notre distingué collaborateur, M. Paul Dosne, a fait allusion à un « conditionnement officiel de la couleur ». Voilà longtemps que semblable idée m'est venue, et toujours, en réfléchissant, aux difficultés de toute nature que cette question soulève, et à l'apathie des intéressés, je veux dire des consommateurs, j'ai hésité à en parler.

Aujourd'hui, si je romps le silence, c'est que, d'une part, le travail de M. Dosne me paraît une base sérieuse dont on pourrait partir pour poser les principes du conditionnement ayant trait à la résistance des couleurs à la lumière, et que, d'autre part, la plaie des couleurs mauvais teint me paraît grandir chaque jour.

De tous côtés, on cherche à protéger l'industriel et le commerçant honnêtes contre le tort que leur causent des professionnels sans scrupules. Cela a commencé — ce qui est compréhensible — par les aliments. Ceux-ci ont été définis, autant que cela est possible, et la répression aidant, on a pu enfin acheter des confitures « purs fruits et pur sucre », tout en laissant le public acheter, si cela lui fait plaisir, des « confitures purs fruits » ou des « confitures pur sucre », ou enfin des « confitures de fantaisie », dans lesquelles n'entrent ni fruits ni sucre.

L'important est que le consommateur sache ce qu'on lui vend ; à lui de choisir.

Si, pour la couleur, une mauvaise qualité a moins de gravité pour l'intéressé, que s'il s'agit d'un aliment, il n'en est pas moins désagréable d'acheter des chaussettes qui vous noircissent les pieds, à moins qu'étant jaunes elles ne fassent passer la couleur de la peau à l'ambre plus ou moins foncé — ou encore une serviette de toilette à liteaux rouges qui, *à froid*, communique à votre visage une nuance framboisée, alors que vous avez acheté de confiance ces objets comme « bon teint », le marchand vous l'ayant d'ailleurs garanti... verbalement.

Ces cas sont beaucoup plus fréquents qu'on ne le croirait à notre époque où cependant les couleurs solides ne manquent pas.

Dans mon entourage direct, en peu de temps j'ai pu constater un costume marin, en laine teinte en bleu, pour enfant, qui déteignait abominablement.

Un costume de bain, qui au premier bain a teint en *bleu solide* les blancs dudit costume ainsi que le peignoir blanc.

Des bas de fil, teints en jaune qui, au lavage *à froid*, coloraient copieusement l'eau.

Une chemise de nuit à dessins bleus devenus blancs ou à peu près au premier blanchissage.

Des serviettes de toilette dont les liteaux rouges, frottés à froid avec du savon, donnaient une mousse rose.

Je ne parle pas des doublures de vêtement décolorées par la sueur, ni des étoffes pour robes ou pour ameublement trop sensibles aux caresses du soleil, ni des fils à coudre ou à broder dont une pelote résistera à l'eau et l'autre dégorgera. J'ai vu un très bel ouvrage de dame exécuté en soie dite « lavable », avec des soies de deux origines différentes vendues avec *garantie* dans chaque cas. Au premier lavage, à froid, une partie des nuances coula sur les blancs, tandis que l'autre partie resta intacte. Cependant le prix d'achat n'était pas en cause, la valeur de la soie, même vendue très chère, étant minime par rapport au temps nécessité pour l'exécution de l'ouvrage.

D'ailleurs pour les autres cas cités, le prix d'achat n'était pas plus en cause ; en d'autres termes, le consommateur n'avait aucunement marchandé, et avait demandé du bon teint. J'ajouterai que tous ces cas ne sont pas spéciaux, ils ne résultent d'aucune enquête. Je me doute bien ce que pourraient révéler quelques recherches effectuées en ce sens ; quelques prélèvements dans les grands magasins édifieraient sur la proportion des tissus teints solidement.

Faute de mieux, le public se résigne ; on lui affirme qu'il ne peut en être autrement, et s'il s'agit d'un grand magasin, le plus souvent, il reprend ou échange les objets litigieux, ce qui n'est pas une solution générale de la question.

Bien entendu, il ne s'agit pas de prohiber la vente de quoi que ce soit ; il s'agit simplement d'introduire, dans le commerce, le plus de loyauté et le plus d'honnêteté possible.

Cela peut-il se faire dans l'état actuel de la teinture ?

Je ne le crois pas.

On emploie couramment en teinture les expressions :

Petit teint.
Bon teint.
Grand teint.

Mais ces expressions ne correspondent à rien de précis, le « bon teint » d'un teinturier ne correspond nullement au « bon teint » d'un autre, et le « bon teint » est variable suivant l'usage auquel est destiné l'objet teint.

Les fabriques de couleurs, pour leurs circulaires, ont adopté un certain nombre d'indications, qui, quand elles sont employées, permettent, jusqu'à un certain point, de comparer entre elles les couleurs d'une même fabrique. Mais il arrive souvent que ces fabriques emploient des euphémismes qui ne trompent pas les intéressés, c'est entendu, mais qui ne peuvent être considérées comme des indications précises et fixes.

Il m'a été raconté qu'une fabrique de couleurs, dont on avait sollicité le concours en vue précisément d'une étude permettant le conditionnement partiel des couleurs teintes, avait fait répondre qu'elle n'en voyait pas l'intérêt, attendu qu'il ne lui paraissait pas utile de trop attirer l'attention de la clientèle sur « les faiblesses » que pouvaient avoir certaines des couleurs qu'elle fabriquait.

Ceci, je pense, est une exception ou une simple fin de non-recevoir ; les fabriques de couleurs, qui sont de grandes et sérieuses maisons, ont intérêt à agir loyalement avec leur clientèle. Peut-être au contraire celle-ci exige-t-elle trop souvent des colorants *bon marché*, dont les qualités laissent à désirer, mais, je le répète, les circulaires des fabriques sont, en général, assez explicites pour éclairer la religion des intéressés.

Il arrive cependant que leur silence, voulu ou involontaire, dissimule une infériorité, cause parfois de désagréments fâcheux. Ces cas sont plutôt rares.

C'est donc surtout le consommateur qui a besoin d'être renseigné ; aussi est-ce à lui principalement, mais pas uniquement, il ne faut pas l'oublier, que doit s'adresser le « conditionnement de la couleur fixée sur les fibres textiles ».

Il faudrait arriver à ne vendre les fils ou tissus teints, qu'avec l'indication de la qualité de la teinture et, pour cela, il faudrait d'abord définir ce que l'on entend par teinture et ensuite énumérer les conditions à remplir, par une teinture, pour être qualifiée : petit teint, bon teint ou grand teint. Ces conditions ne peuvent être établies que par une entente générale. La mode est aux congrès, pourquoi ne pas en faire un de la teinture ? Il y aurait ample matière à travailler et à discuter et nombre de décisions intéressantes à prendre pour le plus grand bien de la belle et importante industrie tinctoriale.

(*Repr. inter.*). LÉON LEFÈVRE.

NOUVELLES COULEURS

Galloviridine VD en poudre. (*Farben. f. v. F. Bayer & Cᵒ.*)

(*Ech.*, *nº* 150.)

Ce colorant, facilement soluble dans l'eau, se fixe au moyen d'acétate de chrome, par un vaporisage d'une heure. La nuance vert bleuâtre est solide à la lumière et au savonnage, elle supporte même un léger chlorage. Les teintures, obtenues par foulardage, sont facilement rongées en blanc par le chlorate.

Procédé d'impression :

On dissout 30 grammes		*Gallo viridine VD* en poudre dans
150	—	Eau bouillante, laisse reposer 1/4 d'heure, puis verse dans
700	—	Epaississant d'amidon-adragante F, ajoute
30	—	Acide acétique 6° B. et après refroidissement
90	—	Acétate de chrome 20° B.
1000 grammes.		

Après impression, vaporiser 1 heure, sans pression, puis passer en craie, à la manière ordinaire, malter et savonner.

Gallo gris 2 BD en poudre et Gallo gris RD en poudre. (*Farben. fabrik. v. F. Bayer.*)

(*Ech.*, *nº* 151.)

Ce sont deux colorants pour impression sur coton, avec acétate de chrome. La marque *gallo gris 2 BD en poudre* donne un gris bleuâtre, et la marque *gallo gris RD en poudre*, un gris rougeâtre, tous deux sont très solides au savon. Le *gallo gris 2 BD en poudre*, en outre, résiste bien au chlore.

Ces colorants se fixent par un court vaporisage et par suite conviennent pour l'impression sur tissu foulardé en β-naphtol. à côté de couleurs à la glace. Étant donné leur résistance à la rongalite C et rongeants analogues, ils seront également propres à l'enlevage en couleur. On peut aussi teindre, les *gallo gris 2 BD en poudre* et *RD en poudre* conviennent aussi pour la teinture par foulardage; les teintes ainsi obtenues sont rongées, en blanc pur, par le chlorate.

Recettes d'impression :

20 grammes		*Gallo gris 2 BD* en poudre sont dissous à chaud dans :
100	—	Eau et

20 grammes		Acide formique, ensuite épaissis avec
810	—	Epaississant d'amidon-adragante F. Après refroidissement on ajoute :
50	—	Acétate de chrome 20° B.
1000 grammes.		

Vaporiser 1 heure, sans pression, passer en craie, malter et savonner.

L'échantillon n° 151 a été imprimé de cette façon, mais avec seulement 10 grammes de colorant.

Gris avec rouge para. — Imprimer sur marchandise foulardée avec 25 grammes β-naphtol par litre et séchée :

Gris : 20 grammes *gallo gris 2 BD* poudre, comme ci-dessus.
Rouge : *rouge de paranitraniline.*

Après un vaporisage de 3 minutes, au Mather-Platt, on passe au large dans de l'eau à 50° contenant 5 grammes bichromate de potasse et 3 grammes craie par litre; ensuite lave, savonne et sèche.

Gris par foulardage. — Le tissu a été foulardé avec la solution suivante :

20 grammes		*Gallo gris 2 BD* en poudre sont dissous dans
100	—	Eau chaude
30	—	Acide formique 90 p. 100 et dilués avec
800	—	Eau froide; ajouter
50	—	Acétate de chrome 20° B.
1.000 grammes.		

La marchandise séchée a été vaporisée 5 minutes au Mather-Platt, puis développée dans de l'eau à 50°, contenant 5 grammes de bichromate de potasse et 2 grammes de craie par litre.

Ensuite, elle a été lavée, savonnée et séchée, puis imprimée avec le rongeant au chlorate ci-dessous.

Vaporiser 5 minutes, laver et sécher.

Rongeant au chlorate :

421 grammes		Epassissant d'amidon-adragante
39	—	Eau
30	—	Kaolin
194	—	Chlorate de soude
216	—	Blanc-fixe, pâte 75 p. 100.
16	—	Ferricyanure de potassium
84	—	Solution d'acide tartrique 1/1
1.000 grammes.		

Noir pluton 5 BS extra. (*Farben. fabrik. v. F. Bayer & C°.*)

(*Ech.*, *n°* 152 *et* 153.)

Ce colorant convient à la teinture du coton dans le foulon ou sur la machine à laver, comme les *noir pluton BS extra* et *noir pluton foulon B.* Il se distingue du *noir pluton BS extra*, par son ton plus vert, il laisse intacte la laine, qui pourra être surteinte ultérieurement en nuances vives (Éch., n° 153).

Outre la teinture dans le foulon, ce colorant convient aussi pour teindre la mi-laine d'après la méthode en un seul bain, le coton devient un peu plus foncé que la laine. En outre, le *noir pluton 5 BS extra* peut s'employer aussi pour la teinture du coton en bourre, des filés et des pièces.

En impression, le *noir pluton 5 BS extra* convient pour l'enlevage à la rongalite C.

Procédé de teinture. — Teinture dans le foulon. — Dissoudre le colorant dans le moins d'eau bouillante possible, empâter avec la quantité de savon nécessaire au foulon et verser le tout sur la marchandise. On foulonne comme d'habitude ; après foulon, il est bon de laisser séjourner la marchandise, 1 à 2 heures, dans le bain de savon. Ensuite bien laver avec beaucoup d'eau, essorer et surteindre la laine avec des colorants acides.

Teinture de la mi-laine en un seul bain. — Teindre, comme à l'ordinaire, avec addition, au bain, de 20 à 40 p. 100 sulfate de soude cristallisé.

Coton. — Teindre avec addition de :

1,5 à 2 p. 100 soude calc. et
20 à 40 p. 100 sulfate de soude crist.

L'unisson est bon ainsi que la solidité aux alcalis.

La solidité au lavage, assez bonne pour les tons clairs, s'améliore par un traitement ultérieur à la formaldéhyde.

La solidité aux acides est très bonne.

Écarlate solide diamine GFF, 4 BFS, 4 BFF, 5 BFF, 7 BFF. (*L. Cassella & C°.*)

(*Ech.*, *n°s* 154 *à* 158.)

Cette nouvelle série d'*écarlates* complète la série bien connue des *écarlates solides diamine.* Leur nuance est vive et ils montent bien sur la fibre, principalement à basse température. Ces colorants sont recommandés pour l'obtention de nuances insensibles aux acides minéraux et par conséquent aux acides organiques. Dans la teinture des tissus mixtes, le coton est couvert fortement. La solubilité de ces colorants permet de les employer pour la teinture avec des appareils.

Le procédé de teinture est celui des couleurs diamine, c'est-à-dire que le bain renferme 0.5 à 1 p. 100 de carbonate de soude et 10 à 20 p. 100 de sulfate de soude selon nuance.

Pour teindre la mi-laine, on supprime le carbonate et teint au bouillon. La mi-soie exige, outre le sulfate de soude, 2 à 3 grammes de savon par litre du bain.

La solidité au lavage est bonne, celle aux acides et au soufrage est également bonne. Les nuances sont rongées par l'hyraldite.

Écarlate nitrazol diamine A. — Bordeaux nitrazol diamine GB. (*L. Cassella & C°.*)

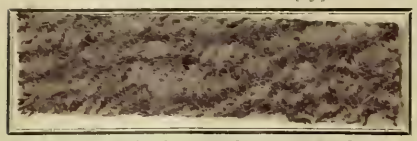
(*Ech.*, *n°s* 159 *et* 160.)

La caractéristique de ces nouveaux colorants est leur bonne solidité au lavage et leur facilité à se laisser ronger.

Outre la solidité au lavage, les teintures résistent bien aux acides, toutefois au bouillon, elles déchargent sur la laine blanche. La résistance au soufrage est bonne.

N° 150. — Galloviridine VD [By.].

N° 151. — Gallogris RD en poudre [By.].



N° 152. — Noir Pluton 5 BS extra (2 0/0) [By.].

N° 153. — Noir Pluton 5 BS extra surteint avec 1,25 0/0 Bleu pour laine brillant B extra et 0,35 Violet à l'acide 6 BN B [By.].

N° 154. — Écarlate solide diamine GFF [C.] (2,5 0/0).

N° 155. — Écarlate solide diamine 4 BFS [C.] (2,5 0/0).

N° 156. — Écarlate solide diamine 4 BFF [C.] (2,5 0/0).

N° 157. — Écarlate solide diamine 5 BFF [C.] (2,5 0/0)

N° 158. — Écarlate solide diamine 7 BFF [C.] (2,5 0/0).

N° 159. — Écarlate nitrazol diamine A (6 0/0) copulé avec nitrazol C [C.].

N° 160. — Bordeaux nitrazol diamine GB (3 0/0) copulé avec nitrazol C [C.].

N° 161. — Brun nitrazol diamine GF (3,5 0/0) copulé avec nitrazol C [C.].

N° 162. — Noir bleu diamant BR (6 0/0) [By.].

N° 163. — Noir bleu pour mi-laine G (4 0/0) [By.].

N° 164. — Carbogène B (7,5 0/0) [M.].

N° 165. — Carbogène T (7,5 0/0) [M.].

Procédé de teinture. — On teint au bouillon, comme avec les couleurs diamine, avec 1,2 à 1 p. 100 de carbonate de soude et, suivant l'intensité de la nuance, 10 à 20 p. 100 de sulfate de soude calciné ou de sel marin, on rince et on copule avec le *nitrazol C*.

Le *bordeaux nitrazol diamine GB* peut se teindre également par un ou deux passages au foulard; pour l'*écarlate nitrazol diamine A*, il est préférable d'employer le jigger ou la barque.

Dans le foulardage des articles pour impression, on peut se servir de la solution diazoïque employée pour la teinture en rouge de paranitraniline; seulement il faut diluer le bain et n'employer, pour la copulation, que le 1/3 ou le 1/4 de la quantité de diazo nécessaire pour la teinture en rouge. On donne deux passages au tissu humide et bien exprimé, en ajoutant au bain, avant chaque passage, la moitié de la quantité totale de solution diazoïque nécessaire.

Brun nitrazol diamine GF. (*L. Cassella & C°.*)

(*Ech.*, *n°* 161.)

Ce brun se rattache à la série des *bruns nitrazol diamine GF*. Ses teintes, copulées avec le *nitrazol C*, se distinguent par leurs nuances brun jaunâtre vives, elles sont solides au lavage ainsi qu'aux acides, et donnent, avec facilité, des enlevages d'un blanc pur.

Ce nouveau colorant peut être combiné avec tous les autres colorants de copulation, pour la production de tons bruns et bronze. En outre, le *brun nitrazol diamine GF* convient très bien pour la teinture dans des appareils mécaniques.

La solidité au lavage est très bonne. Les témoins de coton blanc sont à peine colorés, même par des teintes très nourries.

La nuance n'est pas modifiée par l'acide acétique à 50 p. 100 et supporte très bien la surteinture de la laine, en bain acide.

La solidité au soufre est bonne.

Procédé de teinture. — On teint au bouillon, comme pour les couleurs diamine, avec addition de 1/2 à 1 p. 100 de carbonate de soude et, suivant l'intensité de la nuance, 10 à 20 p. 100 de sulfate de soude ou de sel marin, on rince et on copule avec le *nitrazol C*.

Les tissus peuvent aussi être teints par mattage ou foulardage. Dans ce cas, on n'emploie ni sel marin ni carbonate de soude, mais on ajoute, au bain, 2 grammes d'huile pour rouge turc et la quantité de colorant nécessaire.

Pour copuler, au foulard, les pièces destinées à l'impression, on peut se servir de la même solution diazoïque que pour le *rouge de paranitraniline*, en ayant soin de la diluer en conséquence et de n'employer que le 1/3 ou le 1/4 du bain ayant déjà servi pour le rouge. Le tissu encore humide, mais parfaitement exprimé, passe deux fois au foulard et, à chaque passage, on le traite par la moitié de la quantité totale de solution diazoïque nécessaire.

Noir bleu diamant BR (*Farbenfab. v. F. Bayer.*)

(*Ech.*, *n°* 162.)

Ce colorant, dont la nuance est d'un noir bleu vif, peut se teindre en un seul bain ou sur mordant de chrome. L'unisson est bon. La nuance est encore plus pure que celle obtenue avec le *bleu au chrome à l'acide X extra*. La nuance est solide au lavage, au foulon, à l'épaillage, au soufrage, au décatissage et à la lumière. Le colorant peut donc servir au nuançage en bleu des autres marques de noir, et en combinaison avec des violets ou des bleus pour l'obtention de bleus marine et bleus foncés.

Le *noir bleu diamant BR* peut être employé dans l'impression Vigoureux avec acétate de chrome ou fluorure de chrome. Les nuances marengo bleuâtre ont une bonne résistance au foulon et à l'eau chaude.

Procédé de teinture. — 1° *En un seul bain.* Le bain est garni avec :

10 p. 100 sulfate de soude crist.
3 p. 100 acide acétique et
1/2 p. 100 savon monopole.

On entre la marchandise à 60-70° C., traite une demi-heure, puis monte au bouillon, pour y rester 15 à 20 minutes; on ajoute encore 2 à 3 p. 100 acide acétique et fait bouillir jusqu'à ce que le bain soit épuisé. On traite alors avec la moitié de bichromate de potasse, calculée sur le poids du colorant (pour les nuances intenses ne pas employer plus de 2 p. 100 de bichromate de potasse), après 30 à 40 minutes d'ébullition, la teinture est terminée.

2° *En deux bains.* Mordancer, comme à l'ordinaire, avec du bichromate de potasse et du tartre ou d'autres mordants, teindre avec 3 à 5 p. 100 acide acétique, en entrant à 60-70° C. Après une demi-heure à cette température, on porte ensuite lentement au bouillon, qu'on maintient 1 heure.

Noir bleu pour mi-laine G. (*Farbenfabriken v. F. Bayer & C°.*)

(*Ech.*, *n°* 163.)

Les teintes de ce nouveau colorant homogène sont caractérisées par un reflet bleuâtre. L'unisson est bon et on peut teindre la mi-laine et le coton. Dans la teinture de la mi-laine, en bain neutre de sulfate de soude, le coton devient notablement plus foncé que la laine. Par la combinaison avec des couleurs pour laine appropriées, tirant en bain neutre, le *noir bleu pour mi-laine G* permet d'obtenir des nuances uniformes, allant du bleu foncé au noir bleu. Les teintes claires obtenues sont d'une bonne solidité au lavage.

Le colorant sert pour la teinture des étoffes mi-laine pour vêtements, des feutres, etc., pour les articles coton et pour la reteinte d'effets d'habillement usagés. En raison de sa nuance bleutée, il

convient aussi pour le nuançage en bleu, d'autres marques de noir.

Le coton se teint en bain de sulfate de soude (20 à 40 p. 100) et 1 à 2 p. 100 de carbonate de soude sec.

La mi-laine se teint, comme les couleurs benzidine, avec 20 à 40 p. 100 sulfate de soude cristallisé.

CARBOGÈNE B ET T (*Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.*)
(*Ech.*, *n*os 164 *et* 165.)

Ces deux nouveaux noirs se développent au bichromate.

Leurs nuances sont très solides au foulon et au décatissage humide (potting), et solides au frottement, à la lumière, aux alcalis et au décatissage. Leur solubilité est bonne, ainsi que l'unisson; ils ne sont pas sensibles aux métaux.

Le *carbogène B* donne un noir bleuté tirant sur le vert, le *carbogène T* un noir-noir brunâtre; aussi les deux marques, seules ou en combinaison entre elles, permettent d'obtenir toutes les nuances courantes de noir.

Les *carbogène B* et *T* sont recommandés pour noir grand teint, de préférence sur laine en bourre, peignés et filés. ainsi que pour la teinture de la laine renaissance.

Les *carbogène B* et *T* se teignent en un bain unique ou en deux bains:

1° Garnir le bain de colorant et de 10 p. 100 de sulfate de soude, faire bouillir et ajouter 4 p. 100 d'acide sulfurique (5 p. 100, si l'eau est dure), entrer, teindre trois quarts d'heure au bouillon, ajouter 2 à 2 1/2 p. 100 de bichromate et faire bouillir encore une demi-heure à trois quarts d'heure. Si l'on teint la laine en bourre en chaudière, le bain peut servir encore une ou deux fois.

2° Garnir le bain de colorant et de 10 p. 100 de sulfate de soude, faire bouillir et ajouter 4 p. 100 d'acide sulfurique (si l'eau est dure 5 p. 100), entrer et teindre trois quarts à 1 heure au bouillon. Puis entrer dans un second bain bouillant, garni de 3 p. 100 de bichromate et 2 p. 100 d'acide sulfurique et développer 30 à 40 minutes au bouillon. Les deux bains peuvent resservir indéfiniment. Sur vieux bain on emploie 1 p. 100 d'acide sulfurique, en moins, pour la teinture et le développement.

En commençant à teindre, en présence d'acide acétique, on obtient, dans les deux cas, un noir plus bleuté, mais moins solide.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

I. — **CELLULOSE (Dosage de la — par la méthode de Lange) SIMON** et **LOHRICH**, par MM. **L. SCHEUNERT** et **E. LOETSCH** (*Zeit. physiol. chem.*, t. **65**, p. 219; 1910).

Pour doser la cellulose, Simon et Lohrich modifient légèrement la méthode de Lange; après avoir chauffé la substance avec la potasse concentrée, ils n'acidulent pas, comme dans la méthode primitive, mais ils ajoutent de l'eau oxygénée jusqu'à décoloration de la liqueur et précipitent la cellulose dissoute par l'alcool. Les auteurs trouvent que ce procédé ne peut donner de bons résultats. La cellulose est en effet toujours plus ou moins attaquée par les alcalis concentrés et chauds; et en présence d'eau oxygénée l'attaque est plus profonde encore, de sorte que la méthode proposée est inapplicable.

P. CARRÉ.

I. — **NAPHTALÈNE (Dosage du —)**, par MM. **W.-P. JORISSEN** et **J. RUTTEN** (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. **28**, p. 1179; 1909).

Les auteurs dosent la naphtaline par précipitation à l'état de picrate de naphtaline, lequel est rigoureusement insoluble dans une solution aqueuse saturée d'acide picrique.

P. CARRÉ.

I. — **RÉSORCINE (Caractérisation au moyen de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium)**, par MM. **V. BOUCHER** et **J. GIRARD** (*Ann. Chim. anal. app.*, t. **15**, p. 13; 1910).

Une solution neutre ou faiblement acide de résorcine, additionnée de quelques gouttes d'une solution à 10 p. 100 de sulfate de cuivre, puis d'un volume égal d'une solution à 10 p. 100 de cyanure de potassium, donne une coloration jaune rouge, avec fluorescence verte, sensible encore à 0,1 gr. de résorcine par litre.

P. CARRÉ.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

II. — **POUDRE DE BLANCHIMENT (Action du gaz carbonique et de l'air sur la —)**, par M. **R.-L. TAYLOR** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, 115; 1910).

L'auteur étudie l'action du gaz carbonique et de l'air sur l'hypochlorite de chaux, à l'état sec et en solution aqueuse. Afin de déterminer les proportions relatives de chlore et d'acide hypochloreux qui peuvent se former dans cette action, il fait passer les gaz dégagés dans une solution d'acide arsénieux, qui se trouve oxydée suivant les équations :

$$As^2O^3 + 2\,Cl^2 + 2\,H^2O = As^2O^5 + 4\,HCl$$
$$As^2O^3 + 2\,ClOH = As^2O^5 + 2\,HCl$$

On dose ensuite l'excès d'acide arsénieux et la quantité d'acide chlorhydrique formé, ce qui permet de calculer les proportions de chlore et d'acide hypochloreux.

L'action du gaz carbonique sec sur l'hypochlorite de chaux sec est très lente et très faible. En solution aqueuse, elle dégage uniquement du chlore, il ne se forme pas d'acide hypochloreux. Le gaz carbonique libère également le chlore d'une solution d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium, et le brome d'une solution qui renferme de l'hypobromite et du bromure. Cette mise en liberté d'halogène se comprend facilement, en admettant que le gaz carbonique libère l'acide hypochloreux des hypochloriates et l'acide chlorhy-

drique des chlorures, ces deux acides réagissant l'un sur l'autre, avec production de chlore.

L'air, exempt de gaz carbonique, agit très lentement sur la solution d'hypochlorite; il se dégage de l'acide hypochloreux. L'hypochlorite est en effet partiellement hydrolysé en solution aqueuse, suivant $(OCl)^2Ca + 2H^2O = Ca(OH)^2 + 2ClOH$; l'acide hypochloreux se trouve entraîné dans le courant d'air. Avec l'air ordinaire, chargé de gaz carbonique, il se dégage un mélange de chlore et d'acide hypochloreux, le mélange renferme d'abord des proportions à peu près équivalentes de ces deux substances, puis la proportion de chlore augmente, pour atteindre environ 30 p. 100. Ces variations tiennent à ce que l'hypochlorite renferme toujours de la chaux libre, qui, au début de l'expérience, sature le gaz carbonique. L'action de l'air ordinaire humide sur la poudre de blanchiment est analogue à la précédente, il se dégage un mélange de chlore et d'acide hypochloreux, dans lequel la proportion de chlore augmente peu à peu, en même temps que la proportion d'acide hypochloreux diminue.

P. CARRÉ.

II. — **DIMÉTHYL-4-4'-PYRANTHRONE (Nouvelle synthèse de la —)**, par MM. **R. SCHOLL, K. LIESE** et **E. GRUNEWALD** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 512; 1910).

La diméthyl-4-4'-pyranthrone a été obtenue à partir de l'*as*-io-do-m-xylidine. Celle-ci, traitée par la poudre de cuivre, est transformée en as-di-m-xylyle, qui a été condensé avec l'anhydride phtalique en solution dans le sulfure de carbone sous l'influence du chlorure d'aluminium. Le rendement n'est pas très bon, par suite de la formation de divers produits secondaires. Il se forme en effet au moins trois acides, parmi lesquels l'acide tétraméthyl-2-4-2'-4'-dyphényl-1-1'-dinaphtaloïque-5-5',

$$CO^2H - C^6H^4 - CO - C^6H^2(CH^3)^2 - C^6H^2(CH^3)^2 - CO - C^6H^4 - CO^2H$$

fusible à 242°. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, cet acide est transformé en tétraméthyl-2-4-2'-4'-dianhaquinonyle-1-1', lequel conduit facilement à la diméthyl-4-4'-pyranthrone.

P. CARRÉ.

II. — **ACIDE P-TOLUÈNE SULFONIQUE**, par M. **A. HEIDUSCHKA** (*J. f. prak. Chem.*, t. **81**, p. 320; 1910).

Les phénols et les naphtols, chauffés à 150-180° avec le benzène et l'acide *p*-toluène-sulfonique, fournit des matières colorantes qui se distinguent de celles fournies par les amines, par leur facile réduction et par leur solubilité dans les alcalis.

La pyrocatéchine et l'hydroquinone ne donnent pas de matières colorantes dans les mêmes conditions. La résorcine, chauffée à 225° avec l'acide *p*-toluène sulfonique en présence de benzène, fournit une très belle matière colorante rouge carmin.

P. CARRÉ.

III. — MATIÈRES COLORANTES

III. — **MATIÈRES COLORANTES (Action chimique de la lumière sur les solutions de —)**, par M. **F. WEIGERT**, (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 951; 1910).

L'auteur montre que, lorsqu'on soumet à l'action de la lumière une solution neutre ou alcaline d'*uranine*, il y a production de gaz carbonique.

P. CARRÉ.

III. — **INDIGOTINE (Dérivés bromés)**, par M. **E. GRANDMOUGIN** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 937; 1910).

Le *pentabromindigo-4-5-7-5'-7'*, obtenu par bromuration de l'indigo en présence de l'acide sulfurique concentré, teint le coton en bleu verdâtre. Son examen spectroscopique donne $\lambda = 615$ (dans le xylène) et 611,3 (dans le chloroforme). Son oxydation fournit un mélange de di- et de tribromoisatine, lesquels, distillés avec la potasse, fournissent respectivement de la dibromo-2-4-aniline et de la tribromo-2-5-aniline, ce qui démontre la constitution du pentabromindigo primitif.

L'*hexabromindigo-4-5-7-4'-5'-7'*, obtenu par bromuration de l'indigo en présence d'acide chlorosulfonique, teint le coton en bleu clair très vert. Son examen spectroscopique donne $\lambda = 612,2$ (dans le xylène) et 623,6 (dans le chloroforme). Par oxydation, il donne de la tribromo-4-5-7-isatine, qui, distillée avec la potasse, fournit la tribromo-2-4-5-aniline, ce qui démontre la constitution de l'hexabromindigo.

P. CARRÉ.

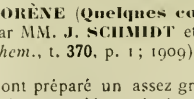
III. — **COLORANT SUBSTANTIF NATUREL**, par M. **A.-G. PERKIN** (*Chem. Soc.*, t. **97**, p. 220; 1910).

Étude du « dura rouge » du Soudan, colorant substantif pour laine, retiré de l'*Andropogonsorghum vulgaris*. Celui-ci a été soumis à l'extraction par l'acétone bouillant. L'écorce fournit ainsi, avec un rendement de 16,27 p. 100, et le tronc, avec un rendement de 14,7 p. 100, une résine foncée, qui a été purifiée, par extraction à l'acétone froide, puis au benzène bouillant, et finalement par cristallisation dans un mélange de benzène et d'acétone. On obtient ainsi une poudre cristalline rouge presque écarlate, très soluble dans l'alcool, et qui répond à la composition $C^{16}H^{12}O^5$. Elle se dissout dans les alcalis, en donnant une solution violet rouge, qui brunit rapidement par oxydation à l'air; elle possède les mêmes propriétés tinctoriales que la plante elle-même. Fondue avec la potasse caustique, elle fournit de la phloroglucine et de l'acide *p*-oxybenzoïque. L'analogie de ce colorant avec la santaline $C^{14}H^{11}O^4(OCH^3)$ (Cain et May, *Chem. Ind.*, t. **28**, p. 697; 1909) conduit l'auteur à le nommer *dura-santaline*.

III. — **FLUORÈNE (Quelques colorants dérivés du —)**, par MM. **J. SCHMIDT** et **H. STUTZEL** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **370**, p. 1; 1909).

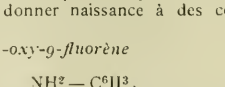
Les auteurs ont préparé un assez grand nombre de dérivés du fluorène, parmi lesquels deux dérivés aminés capables de donner naissance à des colorants azoïques :

L'*amino-1-oxy-9-fluorène*



diazoté et copulé avec les phénols et les amines donne des colorants azoïques rouges.

Le *diamino-1-9-fluorène*

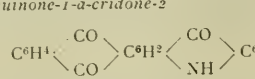


diazoté et copulé avec l'α-naphtol donne une solution rouge foncé, qui teint la laine, en bain acide, en gris, et le coton, en bain alcalin, en rouge cerise foncé ; avec le β-naphtol, le colorant obtenu teint la laine en brun foncé et le coton en rouge framboise lumière ; la copulation avec le naphtionate de soude donne une solution brune, qui teint la laine en brun orangé et le coton en brun clair.

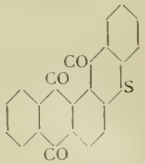
P. CARRÉ.

III. — **ANTHRAQUINONE** (**Recherches dans la série de l' —**), par M. **E. ULMANN** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 536 ; 1910).

Étude de la condensation des dérivés halogénés de la série de l'anthraquinone sous l'influence de la poudre de cuivre. L'acide *p*-toluène sulfamino-anthraquinonesulfonique, obtenu par action de la chloro-anthraquinone sur la *p*-toluène sulfamide en présence de poudre de cuivre, de même que la benzoylamino-anthraquinone, ne possède pas de propriétés tinctoriales. Cependant, la *toluène sulfanilino-anthraquinone*, préparée d'une manière analogue, réduit en cuve, perd le groupement acide toluènesulfonique et donne des tons identiques à ceux que fournit l'anilino-1-anthraquinone. On obtient des colorants plus énergiques en combinant d'autres noyaux à celui de l'anthraquinone. Ainsi *l'anthraquinone-1-a-cridone-2*



obtenue par condensation de la bromo-2-anthraquinone avec l'acide anthranilique en présence de poudre de cuivre et d'alcool amylique, et traitement ultérieur du chlorure de l'acide anthraquinone-2-anilino-carbonique par le chlorure d'aluminium, donne une cuve rouge sang, qui teint le coton dans la même teinte ; par exposition à l'air, la couleur devient bleue, puis jaune orangé. L'*anthraquinone-2-acridone-1* isomère donne une cuve qui teint le coton en bleu, et qui, à l'air, devient violet rouge. La *chloro-4-anthraquinone-2-acridone-1* teint le coton en violet ; condensée avec l'aminoanthraquinone, elle fournit *l'a-anthraquinonyl-amino-4-anthraquinone-2-acridone-1*, qui forme des aiguilles d'un violet foncé. La condensation de la dichloro-1-5-anthraquinone avec l'acide anthranilique fournit l'*anthraquinonediacridone*, d'un bleu violet. La condensation de la β-chloro-anthraquinone avec l'acide thiosalicylique donne de l'*acide anthraquinonyl-2-thiosalicylique*, qui, traité par l'acide sulfurique concentré, est transformé en *anthraquinone-1-thioxanthone-2*



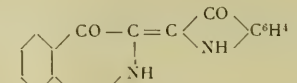
laquelle donne une cuve verte, qui teint le coton en tons bleu foncé devenant jaunes par exposition à l'air.

P. CARRÉ.

III. — **COLORANTS INDIGOÏDES**, par MM. **A. FELIX** et **P. FRIEDLAENDER** (*Mon. f. Chem.*, t. **31**, p. 55).

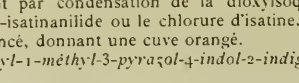
Les auteurs ont préparé un certain nombre de colorants indigoïdes :

Indane-2-indol-2-indigo



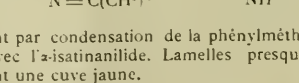
s'obtient par ébullition de proportions équivalentes de céto-hydrindène et de chlorure d'isatine en solution benzénique. Purifié par cristallisation dans le xylène, il forme des aiguilles rouges, donnant une cuve jaune à l'hydrosulfite, laquelle teint le coton en tons d'un bleu rougeâtre.

Indanone-2-indol-2-indigo



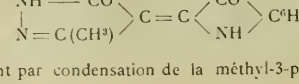
s'obtient par condensation du dicétohydrindène avec l'α-isatinanilide. Aiguilles brun violet, bronzées, décomposé par ébullition avec la soude.

Diméthoxycoumarone-2-indolindigo

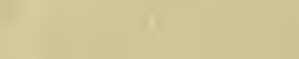


s'obtient par condensation de la diméthoxycoumarone avec l'α-isatinanilide. Aiguilles rouge cuivre ; donne une cuve jaune.

La diméthoxycoumarone peut aussi se condenser avec les aldéhydes et avec les quinones pour former des composés analogues aux indogénides. C'est ainsi qu'avec l'aldéhyde protocatéchique elle fournit le *composé*

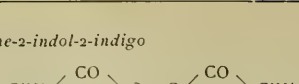


qui teint le coton mordancé au chrome ou au fer en brun olive. Avec l'acide β-naphtoquinone-*p*-sulfonique on obtient *l'oxyn-aphtalène-diméthoxycoumarone-indolignone*



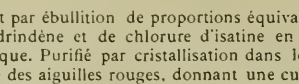
aiguilles brun orangé.

Oxy-1-isoquinoléine-3-indol-2-indigo



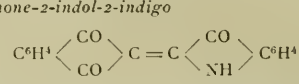
s'obtient par condensation de la dioxyisoquinoléine avec l'α-isatinanilide ou le chlorure d'isatine. Aiguilles bleu foncé, donnant une cuve orangé.

Phényl-1-méthyl-3-pyrazol-4-indol-2-indigo



s'obtient par condensation de la phénylméthylpyrazolone avec l'α-isatinanilide. Lamelles presque noires, donnant une cuve jaune.

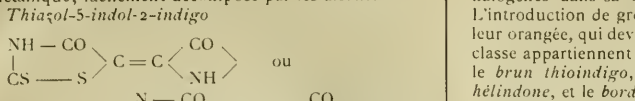
Méthyl-3-pyrazol-4-indol-2-indigo



s'obtient par condensation de la méthyl-3-pyrazolone

avec l'α-isatinanilide. Aiguilles violet foncé, aspect métallique; facilement décomposé par les alcalis.

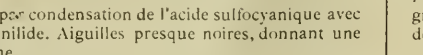
Thiazol-5-indol-2-indigo



ou

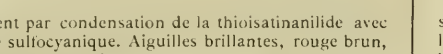
s'obtient par condensation de l'acide sulfocyanique avec l'α-isatinanilide. Aiguilles presque noires, donnant une cuve jaune.

Thiazol thiol-5-tionaphtène-2-indigo



s'obtient par condensation de la thioisatinanilide avec l'acide sulfocyanique. Aiguilles brillantes, rouge brun, donnant une cuve jaune.

Dioxypyrimidine-2-indolindigo



s'obtient par condensation de l'acide barbiturique avec l'α-isatinanilide en solution dans l'anhydride acétique. Petites aiguilles rouge carmin, d'aspect métallique.

P. CARRÉ.

III. — **COLORANTS POUR CUVE (Développements récents de la production des —)**, par **R. BOHN** (*Chem. Zeit.*, p. 247; 1910).

Tous les colorants pour cuve sont des dérivés cétoniques, qui sont réduits par des agents alcalins en composés renfermant un groupe C(OH). On en trouve aujourd'hui au moins 81 sur le marché, qui permettent d'obtenir à peu près tous les tons et qui sont remarquables par leur grande solidité.

Ces colorants peuvent se rapporter à deux groupes principaux :

1° Les colorants de constitution semblable à l'indigo ou à l'indirubine et que Friedlaender appelle *indigoïdes;*

2° Les colorants de constitution semblable à l'anthraquinone et qui sont appelés *indanthrènes.*

Dans le groupe indigoïde, le groupement caractéristique est CO-C=C-CO, les dérivés de l'indigo sont symétriques, ceux de l'indirubine sont dissymétriques. A chaque classe correspondent 3 groupes dérivés, suivant que le colorant renferme de l'azote ou du soufre seul ou ces deux éléments.

L'introduction des halogènes dans la molécule de l'indigo en modifie la teinte et la solidité; la teinte diffère peu par la substitution de 2 atomes d'hydrogène en 5-5'; mais elle devient complètement différente par la substitution en 6-6'; c'est-à-dire en para par rapport aux deux groupements cétoniques; dans ce dernier cas on obtient un colorant rouge violet identique avec le pourpre des Anciens. Le tétrachloro-5-7-5'-7' indigo, préparé en 1901 par la Badische aniline und S. F., donne des tons solides, ainsi que le dérivé tétrabromé correspondant ou bleu ciba. Il n'y a aucun intérêt à introduire plus de 5 halogènes dans la molécule de l'indigo, car les composés leuco des dérivés hexahalogénés sont insolubles.

Dans le rouge thioindigo, les groupes iminés de l'indigo sont remplacés par le soufre, mais la couleur est trop bleue pour être utilisée comme rouge et trop jaune pour servir comme violet. L'introduction des halogènes dans sa molécule donne des tons usuels. L'introduction de groupes cétoniques fournit une couleur orangée, qui devient rouge par chloruration. A cette classe appartiennent le *rouge thioindigo B*, le *violet* et le *brun thioindigo*, le *rouge hélindone 3 B*, l'*orangé hélindone*, et le *bordeaux ciba b.*

Le violet ciba (Chem. Ind. de Bâle) est à la fois un dérivé de l'indigo vrai et du thioindigo, obtenu avec l'α-isatine-anilide et l'acide salicylthio-acétique. Dans ce groupe se trouvent aussi les produits de condensation des oxythionaphtènes avec les dérivés de l'α-isatine.

L'indirubine occupe une place importante dans la synthèse des colorants pour cuve. L'héliotrope ciba en est le dérivé tétrabromé : par remplacement du groupe iminé de l'indirubine par le soufre, on obtient l'*écarlate thioindigo R.*

Les colorants du groupe indanthrène peuvent aussi se diviser en plusieurs classes, suivant qu'ils dérivent de l'indanthrène, du flavanthrène, de la benzanthrone, de l'anthraquinone-imide.

La meilleure préparation de l'indanthrène consiste à fondre la β-amino-anthraquinone avec la potasse caustique; il se forme de l'alizarine, comme produit secondaire. L'hypochlorite de soude le transforme en une azine jaune, qui est réduite en bleu d'indanthrène par l'hydrosulfite. L'introduction du chlore dans la molécule de ces colorants en augmente beaucoup la solidité, tels sont le *bleu d'indanthrène GC*, le *bleu d'indanthrène GCD* (obtenu par ébullition de l'indanthrène avec l'eau régale) et le *bleu algol CF.*

La condensation des chloro-amino-anthraquinones fournit des dérivés chloro-aminés, comme l'anthraflavone, beaucoup moins solide à la lumière que les autres colorants d'indanthrène. La solution dans le le nitrobenzène de l'amino-2-anthraquinone, traitée par le pentachlorure d'antimoine, donne du flavanthrène dont les dérivés chlorés sont rouges.

Le bleu foncé d'indanthrène et le violet d'indanthrène sont dérivés de la benzanthrone. Ces composés sont les seuls colorants pour cuve qui renferment seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

Les dérivés acidylés, principalement les dérivés succinylés et benzoylés de l'amino-anthraquinone sont représentés par le jaune algol et bleu algol.

Le bleu hélindone s'obtient au moyen du gaz phosgène et de l'amino-anthraquinone. Le brun d'indanthrène et l'orangé d'indanthrène sont des dérivés de la diamino-anthraquinone.

Les colorants du groupe indigoïde peuvent teindre la laine et le coton; la proportion d'alcali exigée par la teinture en colorants dérivés de l'anthraquinone ne permet pas de les employer sur laine, mais seulement sur fibres végétales. La sulfonation des colorants indigoïdes en altère la couleur, tandis qu'elle ne modifie ni la teinte, ni la solidité des couleurs d'indanthrène.

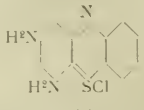
L'extension rapide des colorants pour cuve suffit à démontrer leurs bonnes qualités.

P. CARRÉ.

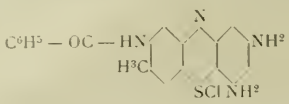
III. — **THIAZINES**, par MM. **R. MITSUGI, H. BEYSCHLAG** et **R. MOHLAU** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 927; 1910).

Le chlorure de diaminophenazothionium, obtenu par Kehrmann (*Berl. Ber.*, t. **32**, p. 2601; 1900) en condensant le chlorure de picryle avec le chlorhydrate d'*o*-aminothiophénol en présence d'acétate de soude, réduction de la dinitrophénetiazine formée, et oxydation du produit de réduction, possède les mêmes propriétés

que son homologue décrit plus loin ; sa constitution est donc probablement la suivante :



Le chlorure de diaminophénobenzoylaminotoluazothionium



s'obtient de la façon suivante : le chlorure de picryle condensé avec le sel de sodium du dibenzoyl-*m*-diamino-*m*-thiocrésol fournit le sulfure de trinitrophényldibenzoydiaminotolyle $CH^3C^6H^2(NH\text{-}CO\text{-}C^6H^5)^2S.C^6H^2(NO^2)^3$, lequel, traité par la soude alcoolique, donne la dinitrophénodibenzoylaminotoluthiazine ; par hydrolyse celle-ci perd un groupe benzoyle, et la réduction du dérivé monobenzoylé obtenu conduit à la diaminophénobenzoylaminotoluthiazine, que l'oxydation transforme en diaminophénobenzoylaminotoluazothionium. Cette base se dissout dans l'éther, en donnant une liqueur rouge foncé. Son chlorure double de fer cristallise en prismes violet foncé. Son dérivé diacétylé est transformé par l'aniline en diaacétylamino-2-4-benzanilino-3-benzoylamino-7-toluazothionium-6, lequel, par ébullition avec l'acide chlorhydrique, fournit le dérivé diaminé-2-4 suivant :

Celui-ci forme une poudre cristalline bleu foncé, qui se dissout dans l'alcool en donnant une solution bleu violet.

P. CARRÉ.

III. — **ROUGE DE PARA-NITRANILINE (Historique)** (*Text. Col.*, p. 7 ; 1910).

La production d'une couleur azoïque sur fibre fut brevetée pour la première fois en 1880 par Graessler et Cannstatt, Allemagne, puis par Holliday et Sons, Huddersfield, Angleterre. Les résultats pratiques ne furent pas très satisfaisants. Les premiers essais qui donnèrent satisfaction furent effectués en Alsace, en Suisse, à Baden, et les échantillons exposés en 1889 à Paris.

Peu de temps après, vers la fin de 1889, la production de couleurs azoïques insolubles sur fibre était adoptée par divers industriels, entre autres par Meister, Lucius & Brüning et par K. Oehler d'Offenbach. Dans leur brochure de 1889, Meister, Lucius & Brüning mentionnent le rouge obtenu avec le β-naphtol et la para-nitraniline. Cependant la première formule pratique pour l'obtention du rouge de para-nitraniline avait été donnée en 1884 par Nœlting et Collin.

La para-nitraniline trouvée dans le commerce en 1893 était surtout fabriquée par Meister, Lucius & Brüning ; elle était assez impure. A la suite des demandes croissantes de ce produit, il fut aussi fabriqué par la majeure partie des fabricants de matières colorantes (Poirier, K. Oelher, la Clayton C°, F. Bayer, la Badische, etc.).

Peu de temps après, Meister, Lucius & Brüning, puis Cassella recommandent une addition de 5 à 10 p. 100 d'acide F, afin d'obtenir un rouge de teinte plus bleue. Le *naphtol R* de Meister, Lucius & Brüning et le *rouge naphtol AR* de Bayer sont des mélanges de β-naphtol avec 5 p. 100 d'acide R. Lauber et Caberti recommandent l'addition d'une solution alcaline d'antimoine au bain de β-naphtol, ce qui retarde le brunissement à l'air de la fibre imprégnée de β-naphtol. Sous le nom de naphtol LC, Bayer fabrique une pâte à 33 p. 100 préparée d'après ce principe. En 1895, Meister, Lucius & Brüning font le *rouge azophor PN*, et l'année suivante Cassella fabriquait le *nitrazol B*, qui étaient des dérivés diazoïques de la para-nitraniline. Leur usage est aujourd'hui délaissé. Le sulfate de para-nitraniline fut introduit sur le marché par Bayer, sous le nom de *para-nitraniline S*.

La réserve en blanc du rouge de para-nitraniline fut longtemps impossible. On a proposé dans ce but : la poudre de zinc et le bisulfite de soude (K. Oehler) ; le sel d'étain et le sulfite de potassium (Meister, Lucius & Brüning ; le phénylhydrazine-sulfonate d'ammonium (K. Oehler sous le nom de réserve H. Zueblin et Zingg recommandent le glucose ; sous le nom de réserve blanche BN, Meister, Lucius & Brüning recommandent le sel d'étain et l'acétine ; le lucogène était de la poudre d'aluminium finement divisée (Kalle) ; Hoechst préconise l'hydrosulfite de zinc. Mais aucun de ces produits ne donnait de résultats complètement satisfaisants. Enfin en 1903 la découverte d'une combinaison solide d'hydrosulfite et de formaldéhyde, l'*hydrosulfite NF* de Hoechst, l'*hydraldite A* de Cassella, et la rongealite de la Badische aniline, permet aux teinturiers de faire des réserves sur rouge para.

Les couleurs azoïques insolubles servent également à la préparation de laques, avec l'argile, l'alumine hydratée comme support. Ce procédé, breveté d'abord en 1893 par le docteur Green, de Prague (Autriche), fut ensuite introduit aux États-Unis par le représentant de Meister, Lucius & Brüning.

L'objection la plus grave à faire au rouge para est de tacher les blancs qui se trouvent dans son voisinage, par suite de la vaporisation de ce colorant.

La para-nitraniline elle-même a causé un certain nombre d'accidents ; lorsque sa poussière est absorbée par les ouvriers, elle cause des troubles cardiaques, qui se manifestent par une dépression et un affaiblissement. Le remède consiste en whisky ou ammoniaque après un émétique. Cet inconvénient de la para-nitraniline n'est pas très connu. On doit donc prendre des précautions lorsqu'on manipule de la para-nitraniline en poudre sèche.

P. CARRÉ.

III. — **MATIÈRES COLORANTES (Des fleurs de l'hibiscus sabdariffa et du thespasia lampas)**, par M. **A.-G. PERKIN** (*Chem. Soc. Trans.*, t. **95**, p. 1855 ; 1909).

Les fleurs de l'*Hibiscus sabdariffa* (oseille rouge des Indes orientales) ont été épuisées par l'eau, et l'extrait aqueux traité par l'acide sulfurique afin d'hydrolyser les glucosides. Après purification, il a été isolé de la gossypetine de formule $C^{15}H^{10}O^8$, de la quercétine, et une nouvelle matière colorante jaune, l'*hisbiscétine*, qui teint le coton mordancé. Les fleurs du *Thespasia lampas*, traitées de même façon, donnent une petite quantité de quercétine. Ces fleurs teignent le coton mordancé en jaune, mais les tons obtenus ne sont pas supérieurs à ceux que fournissent les meilleurs colorants naturels jaunes de l'Inde.

III. — **MATIÈRES COLORANTES (des fleurs du coton, Gossypium Herpaceum)**, par M. **A.-G. PERKIN** (*Chem. Soc. Proc.*, t. **25**, p. 291 ; 1909).

Il a été trouvé dans les fleurs de coton égyptien trois glucosides nouveaux : le *quercimèritrin* $C^{21}H^{20}O^{12}$, qui en est le principal constituant, cristallise avec 3 molécules d'eau en lamelles jaune pâle, fusibles à 247-249° ; elle teint les tissus mordancés d'une manière semblable à la quercétine, et donne avec l'acétate de plomb un précipité rouge orangé ; elle forme un *dérivé octacétylé* $C^{21}H^{12}O^{12}(C^2H^3O)^8$, cristalisé en aiguilles incolores fusibles à 214-216° ; elle s'hydrolyse difficilement suivant l'équation :

$$C^{21}H^{20}O^{12} + H^2O = C^{15}H^{10}O^7 + C^6H^{12}O^6$$

en quercétine et dextrose (caractérisé par son osazone fusible à 204-205.)

L'*isoquercitrin* $C^{21}H^{20}O^{12}$ forme des aiguilles jaune pâle, fusibles à 217-219° ; il est facilement hydrolysé par les acides en quercétine et dextrose ; il diffère du quercimèritrin en ce qu'il donne un précipité jaune pâle avec l'acétate de plomb et en ce qu'il teint les tissus mordancés d'une manière analogue au quercitrin ; de plus, il ne se rencontre dans les fleurs qu'en petite quantité. Le troisième glucoside, le *gossypitrin* $C^{21}H^{20}O^{13}$, forme des aiguilles jaune pâle, fusibles à 200-202° ; par hydrolyse il donne de la gossypetine $C^{15}H^{10}O^8$ et du dextrose ; il donne un précipité rouge clair avec l'acétate de plomb et teint les tissus mordancés. Les fleurs fournissent 1,86 p. 100 d'une matière colorante jaune, formée de quercétine mélangée de 10 p. 100 de gossypétine. P. CARRÉ.

III. — **FUSTEL (Un succédané possible du —)** (*Text. col.*, p. 68 ; 1910).

Parmi les colorants naturels qui n'ont pas encore été reproduits artificiellement, le fustel est l'un des plus importants. Le fustel est en effet toujours fort employé dans la teinture de la laine, car l'ensemble de ses qualités n'est atteint par aucune des matières colorantes jaunes artificielles, avec lesquelles on ne peut obtenir en particulier les tons bronzés que donne le fustel.

Parmi les plantes capables de fournir aussi des colorants jaunes, il a été étudié la bruyère et le troène.

Lorsqu'on teint divers échantillons de laine avec 100 p. 100 de bois jaune, avec 100 p. 100 de feuilles de troène et 100 p. 100 de fleurs de bruyère, et qu'on expose les teintures obtenues aux divers agents atmosphériques, on constate que leurs solidités sont à peu près équivalentes. Le colorant de la bruyère présente l'avantage d'être fourni par une plante abondante, sauvage, et n'exigeant aucune culture, mais il est un peu plus rouge que le fustel. Le colorant des feuilles de troène fournit des teintures d'aspect entièrement semblable à celui du fustel. Il a besoin d'être cultivé, mais la proportion de colorant que renferme la feuille est plus élevée que celle renfermée par la fleur de la bruyère. Il suffirait de deux à trois années de pousses pour pouvoir faire une récolte suffisante. Il y a donc là une nouvelle industrie possible, à condition toutefois que le prix de revient du colorant ainsi obtenu ne soit pas supérieur à celui du fustel, ce qui reste à vérifier. P. CARRÉ.

III. — **INDIGO NATUREL**, par MM. **SCHROTTKY DE SCHROTTZYNSKI** (*Times Eng. Suppl.*, 16 févr. 1910).

L'introduction dans l'Inde de l'indigo de Java-Natal a permis au planteur de diminuer ses frais de culture, et fournit en plante verte une récolte de 50 p. 100 plus élevée par acre. Si l'on tient compte de ce que cette variété fournit en outre un rendement plus élevé en matière colorante et des perfectionnements qui ont été apportés dans cette industrie, le rendement en indigo par 100 mounds de plante verte sera de 28 et même 32 seers, au lieu de 10 à 14 seers comme auparavant. Ce rendement laisse au planteur un très beau bénéfice et lui permet de fournir l'indigo naturel à un prix moins élevé que l'indigo synthétique.

P. CARRÉ.

III. — **INDIGO SYNTHÉTIQUE (Fabrication de l' —)** (*Chem. Zeit.*, t. **34**, p. 162 ; 1910).

Rathjen propose, pour la fabrication de l'indigo, une modification du procédé de Sandmeyer. Dans ce dernier procédé, la diphénylthiaurée, préparée au moyen de l'aniline et du sulfure de carbone, est transformée en hydrocoynocarbodiphénylimide par l'action du cyanure de potassium et de l'oxyde de plomb. L'imide est convertie en thioamide par le sulfure d'ammonium ; et la thioamide traitée par l'acide sulfurique concentré fournit l'α-isatinanilide. La manipulation de cette isatinanilide est assez délicate. Rathjen a trouvé (*Brev. allem.*, 204478) qu'elle donne facilement avec le gaz sulfureux un composé d'addition qui se réduit aisément en indigo. On peut obtenir un rendement de 80 p. 100 du rendement théorique.

P. CARRÉ.

III. — **ALIZARINE (Sur une modification au tarif des douanes en ce qui concerne l'—)**, par M. **ÉMILE BLONDEL** (*Bull. Soc. ind. de Rouen*, 1910, p. 43).

Au moment où les pouvoirs publics s'occupent de la révision du tarif des Douanes, les teinturiers et imprimeurs sur étoffes et sur filés de la région ont le devoir de signaler un fait qui, sans apporter un réel profit au Trésor, lèse notre industrie nationale et affecte non moins profondément la classe ouvrière, qui, depuis nombre d'années, a peu à peu perdu, avec la disparition d'une industrie spéciale, un très large aliment de travail.

Il s'agit de la teinture en rouge alizarine, dénommé autrefois rouge Andrinople, rouge Turc.

Ce genre de teinture, introduit il y a plus d'un siècle dans la région rouennaise par des Grecs qui avaient reconnu aux eaux de notre région des qualités spéciales propres à ce genre de fabrication, y fit longtemps la fortune des usiniers et ouvriers spéciaux « rouginiers ». Rouen eut en effet durant de longues années la réputation universelle de ce genre de teinture. Les départements d'Alsace et de Vaucluse, dans lesquels se cultivait la garance, participèrent largement, et cela durant près d'un siècle, aux profits de cette industrie très prospère.

Les progrès et les découvertes de la chimie organique amenèrent la synthèse de l'alizarine, qui, substituée industriellement à la garance depuis près de 35 ans, a complètement ruiné la culture de cette dernière, comme la synthèse de l'indigo a depuis peu ruiné la culture et la production de l'indigo dans l'Inde.

Il y a quelque vingt ans, un essai de fabrication d'alizarine fut tenté aux établissements Poirrier de Saint-Denis. Cette fabrication dut être abandonnée au bout de quelques années seulement d'exploitation, la concurrence avec les établissements étrangers ayant été

reconnue impossible en France en raison de la rareté et du prix élevé des matières premières. Depuis cette époque, sur une dizaine de maisons qui avaient exploité à l'étranger la fabrication de l'alizarine, trois puissantes usines en Allemagne et une seule en Angleterre alimentent le marché mondial, elles sont d'ailleurs syndiquées et maîtresses absolues des conditions du marché.

On peut donc judicieusement émettre cette opinion que la fabrication de l'alizarine n'éprouve aucun besoin d'être protégée en France. Bien plus, on peut légitimement dire que cette protection est nuisible et onéreuse aux intérêts français.

Et, en effet, les droits actuels de 56 francs les 100 kilogrammes pour l'alizarine à 40 p. 100 employée presque exclusivement, font que cette alizarine, vendue en France 400 francs les 100 kilogrammes, coûte aux teinturiers français en port et droits 75 francs de plus qu'aux industriels allemands, anglais, suisses, autrichiens, belges, hollandais, etc.

Cette plus-value, qui représente une valeur de 0 fr. 075 par kilogramme de coton teint (plus de 15 p. 100 de la valeur totale de la teinture), a non seulement fermé le marché français à l'exportation des cotons teints en rouge, mais elle a largement ouvert la porte à l'importation étrangère; à ce point qu'on nous affirme que l'administration de la guerre se trouve en bien des cas alimentée, pour certains articles, par des cotons teints soit en Suisse, soit en Allemagne.

Cette même administration supporte en tout cas, pour la teinture des draps rouges de nos petits troupiers, la plus value afférente aux droits perçus par le Trésor sur l'alizarine à son entrée en France.

On peut donc affirmer, sans crainte de démenti, que le rendement des droits de douane afférents à l'alizarine est plus qu'hypothétique.

Comme ce droit exhorbitant, loin de protéger aucune ndustrie, entrave au contraire celle de la teinture, qu'il réduit au chômage de nombreux ouvriers qui pratiquaient autrefois la teinture du rouge pour l'exportation, nous espérons que les pouvoirs publics, secondés par nos représentants, voudront prendre en sérieuse considération nos justes observations et supprimer purement et simplement ces droits de douane, plus nuisibles à l'industrie nationale que profitables au Trésor.

IV. — FIBRES TEXTILES

IV. — **SOIES (Composition et constitution de différentes —)**, par MM. E. **ABDERHALDEN**, **J. SCHMIDT** et **E. WELDE** (*Zeit. f. physiol. chem.*, t. **64**, pp. 460 et 462; 1910).

Les cocons de la soie « Tai-Tsao-Tsam » (Chine) renferment 15 p. 100 de gomme. Les cocons débarrassés de la gomme perdent 4,6 p. 100 de leur poids par dessiccation à 110° et laissent 0,43 p. 100 de cendres. L'hydrolyse des cocons dégommés par l'acide sulfurique à 25 p. 100 ne laisse pas de résidu appréciable et fournit 25,2 p. 100 de glycocolle, 18,2 p. 100 d'alanine, 0,9 p. 100 de leucine, 1,2 p. 100 de sérine, 2,1 p. 100 d'acide aspartique, 2 p. 100 d'acide glutamique, 1 p. 100 de phénylalanine, 7,8 p. 100 de tyrosine et 1 p. 100 de proline; ces nombres sont rapportés à la substance sèche et exempte de cendres.

La soie « cheefoo » renferme 15 p. 100 de gomme. Après dégommage, elle perd 6 p. 100 d'humidité par dessiccation à 120°, et laisse 1,5 p. 100 de cendres. L'hydrolyse laisse un résidu de 18 p. 100 de mélanine, qui résiste aux acides, on obtient 12,5 p. 100 de glycocolle, 18 p. 100 d'alanine, 1,2 p. 100 de leucine, 1 p. 100 de sérine, 2 p. 100 d'acide aspartique, 2 p. 100 d'acide glutamique, 1 p. 100 de phénylalanine, 8,5 p. 100 de tyrosine et 2,5 p. 100 de proline.

P. CARRÉ.

FIBRE TEXTILE (Une nouvelle —), par M. **R. SCHWARZ** (*Oesterr. Chem. Zeit.*, t. **15**, p. 4; 1910).

L'auteur propose l'utilisation de la fibre de l'ortie ordinaire, *Urtica dioica*; les dimensions de cette fibre sont 25 à 30 millimètres de longueur et 0,05 millimètre de diamètre. La plante brute est séchée, débarrassée des feuilles, broyée et traitée par une solution de soude caustique. La pâte obtenue est ensuite soumise à l'action des agents de blanchiment.

Le rendement est de 13 p. 100 environ du poids des tiges sèches, et le prix de revient est environ la moitié de la valeur du coton brut de qualité moyenne.

P. CARRÉ.

IV. — **SOIE ARTIFICIELLE à L'ACÉTATE DE CELLULOSE (Propriétés de la —)**, par M. **A. HERZOG** (*Chem. Zeit.*, t. **34**, p. 347; 1910).

Les fibres simples présentent au microscope l'aspect de cylindres uniformes, avec parfois des portions plus épaisses; leur section transversale est ovale ou circulaire. Leur diamètre moyen est de 42,3 μ avec une variation de 2,9 p. 100, la surface moyenne de la section est de 0,001234 millimètres carrés. La soie à l'acétate de cellulose possède une biréfringence faible; son pouvoir réfringent est pratiquement le même que celui de l'essence de citron, dans laquelle elle devient à peu près invisible. La résistance à la rupture (appréciée à la machine Schopper) a été trouvée, pour un écheveau de 18 fils, de 225 gr. 26 à l'état sec, et de 128 gr. 85 à l'état humide (soit respectivement de 10,22 et 5 kgr.8, par millimètre carré de section). La soie à l'acétate se dissout dans l'acide acétique froid; elle est insoluble dans l'oxyde de cuivre ammoniacal; elle se colore en jaune par l'iode et l'acide sulfurique ou par le chlorure de zinc et l'iode. Elle brûle rapidement, en dégageant une odeur désagréable et en laissant un résidu charbonneux. Parmi les autres soies artificielles, la soie à la gélatine est la seule qui donne aussi une fibre uniforme ne présentant pas de dichroïsme après teinture au rouge congo. La soie à l'acétate se distingue de toutes les autres soies articielles par sa faible densité (1,251), par sa grande résistance à l'humidité, et en ce qu'elle ne gonfle pas au mouillage.

P. CARRÉ.

IV. — **CELLULOSE AU SULFITE (Les fours à pyrite pulvérulente dans les fabriques de —)**, par M. **L.-J. DORENFELD** (*Zeit. f. angew. chem.*, t. **23**, p. 591; 1910).

Le gaz sulfureux nécessaire au blanchiment de la cellulose se prépare par le grillage des pyrites dans les mêmes fours que ceux utilisés dans l'industrie de l'acide sulfurique. Le four Herrenshoff convient très bien pour le grillage de la pyrite pulvérulente. Il est avantageux de sécher la pyrite avant le grillage; l'auteur décrit le four imaginé à cet effet par Morterud. Il indique aussi que le sélénium exerce sur les lessives de sulfite une action catalytique, qu'il se propose d'étudier.

P. CARRÉ.

IV. — **CELLULOSE (Acétylation de la —)**, par M. **C.-G.-S. SCHWALBE** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **23**, p. 435; 1910).

Les dérivés acétylés de la cellulose se préparent généralement par action de l'anhydride et de l'acide acétique sur la cellulose en présence d'agents de condensation. Ces derniers peuvent se rapporter à trois types différents : 1° les acides minéraux, comme l'acide sulfurique concentré (Lederer, *D. R. P.* 118538, 1899, Bayer et Cie, *D. R. P.* 159524, 1901); 2° les acides faibles et les sels acides, comme l'acide phénolsulfonique (Work, Little et Walker, *Brev. am.*, 709922, 1902); 3° les sels neutres facilement dissociés, comme le sulfate ferreux, le chlorure ferrique, le sulfate de diéthylamine, le sulfate d'ammonium, etc.

L'auteur montre que l'acétylation de la cellulose est toujours accompagnée d'une modification plus ou moins profonde de la cellulose, avec formation d'hydrocellulose, ainsi que le montre la détermination de l'indice de cuivre. Pour déterminer ce dernier, 3 à 5 grammes d'acéto-cellulose sont triturés avec 50 centimètres cubes d'une solution de potasse à 25 p. 100, et chauffés 48 heures en vase clos, de façon à saponifier l'acéto-cellulose. La solution est ensuite diluée et neutralisée par l'acide sulfurique. On laisse reposer quelques heures, filtre et lave la cellulose précipitée ; celle-ci est alors traitée par la liqueur de Fehling bouillante, de façon à déterminer l'indice de cuivre, suivant la méthode indiquée par l'auteur (*Zeit. f. angew. chem.*, t. **23**, p. 924; 1910). On trouve ainsi que la cellulose acétylée par les procédés de Lederer et de Bayer possède sensiblement le même indice de cuivre, qui est assez élevé (5-6). L'indice de cuivre de la cellulose acétylée par le procédé de Knoll (en présence d'acides gras halogénés) est beaucoup plus faible.

P. CARRÉ.

IV. — **CELLULOSE AU SULFITE (Les progrès de la fabrication de la — pendant les 10 dernières années)**, par M. **SEMBRITZKI** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **23**, p. 1069; 1910).

La fabrication de la cellulose au sulfite a été améliorée, principalement en ce qui concerne l'obtention du gaz sulfureux, qui se fait maintenant par grillage des pyrites au moyen des meilleurs fours employés dans l'industrie de l'acide sulfurique. De plus on a réalisé une meilleure utilisation de ce gaz sulfureux et aussi du chlorure de chaux. Pour 100 kilogrammes de cellulose, on consomme aujourd'hui de 10 à 10 kgr.5 de soufre et autant de chlorure de chaux. La perte de gaz sulfureux ne dépasse pas 0,04 p. 100 et celle du chlore 0,2 p. 100. L'auteur attire en outre l'attention sur l'intérêt qu'il y aurait à utiliser la cellulose restée dans les lessives, laquelle représente 350 à 400.000 kilogrammes de matière d'une valeur de 35 à 40.000 marks pour 52 millions de kilogrammes de cellulose fabriquée.

P. CARRÉ.

IV. — **CELLULOSE (Nouveaux dérivés nitrés à faible teneur en azote)**, par MM. **J.-E. CRANE** et **C.-M. JOYCE** (*Chem. Ind.*, t. **29**, p. 540; 1910).

B. Herstein (*Rev. am.*, 879871, 1908), en nitrant la cellulose par un mélange renfermant 57-67 p. 100 d'acide sulfurique, 16-6 p. 100 d'acide nitrique et 25-27 p. 100 d'eau, obtint une nitrocellulose à 3,5-4,5 p. 100 d'azote, insoluble dans les solvants usuels de la nitrocellulose, mais soluble dans les alcalis caustiques. A. Voigt (*Rev. am.* 855869, 1907) décrit un produit gélatineux obtenu par immersion de la cellulose dans un mélange de 97 parties d'acide sulfurique et 3 parties d'acide nitrique à 2°,3. Knecht (*Berl. Ber.*, t. **37**, p. 549, 1904) décrit des nitrocelluloses instables, renfermant 0,7 à 0,8 p. 100 d'azote, obtenues en traitant la cellulose par l'acide nitrique de densité 1,1 à 1,415.

Les auteurs reprennent l'étude des nitrocelluloses à faible teneur en azote. Ils trouvent qu'en traitant la cellulose par un mélange renfermant 65,5 p. 100 d'acide sulfurique, 9 p. 100 d'acide nitrique et 25,5 p. 100 d'eau, on obtient une nitrocellulose renfermant 35 p. 100 d'azote et qui répond à la formule $C^{12}H^{21}O^{13}N$. Elle se dissout dans la solution de sulfure de sodium, en donnant une liqueur verte et dans la soude caustique en donnant une solution brune très visqueuse ; elle est reprécipitée par les acides. Lorsque la solution alcaline est chauffée, les acides ne précipitent plus le produit primitif ; la molécule de la cellulose a donc été résolue en composés solubles. Cette nitrocellulose est aussi soluble dans les acides forts, comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'acide formique, la triméthylamine, certains phénols, les solvants ordinaires de la cellulose, liqueur de Schweitzer, solution de chlorure de zinc, etc. — Anhydre, elle est insoluble dans l'anhydride acétique, mais, en présence de quelques gouttes d'eau, elle se dissout avec échauffement pour former une acétonitrocellulose $C^{22}H^{31}O^{18}N$, renfermant 2,32 p. 100 d'azote, facilement soluble dans l'acétone, partiellement soluble dans le chloroforme.

La nitration de la cellulose est donc un phénomène progressif qui donne naissance à des composés de formule générale $C^{6n}H^{10nx}O^{5nx}(NO^3)^x$ ou $C^{12n}H^{20n-x}O^{10nx}(NO^3)^x$.

La proportion d'azote introduit dépend de la teneur en eau du mélange nitrant.

P. CARRÉ.

IV. — **CELLULOSE (Sur la nitration de la —)**, par M. **PIEST** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **23**, p. 1009 ; 1910).

L'auteur donne d'abord un résumé des divers travaux relatifs à l'éthérification de la cellulose par les acides minéraux et organiques, puis il étudie spécialement la nitrocellulose.

On sait que l'analyse des éthers de la cellulose par simple saponification présente quelque difficulté en raison de l'action de la soude sur la cellulose elle-même. Lorsqu'on étudie l'action de la soude demi-normale à la température ordinaire, on trouve encore, après 10 jours de contact, dans le cas du coton-poudre ordinaire, un résidu de 8 p. 100, qui renferme environ 12 p. 100 d'azote ; dans le cas du coton-poudre préparé avec le coton blanchi, il reste, après 4 jours de contact, un résidu de 1,7 p. 100 qui renferme 1,5 p. 100 d'azote ; le coton-poudre préparé avec le coton mercerisé laisse après 10 jours un résidu de 13 p. 100, qui renferme encore 11 p. 100 d'azote.

En remplaçant la solution de soude par une solution de sulfure d'ammonium (à 49 gr. 9 de H^2S par litre), on trouve, après 8 jours de contact, des résidus qui sont respectivement de 49,5, 37,5 et 52 p. 100 avec les sortes de nitrocelluloses précédentes. On obtient des résultats analogues par l'action de la soude et du sulfure d'ammonium, à chaud, sur les nitrocelluloses de diverses provenances.

Les différences observées tiennent essentiellement au traitement préalable subi par la cellulose et surtout à

la teneur en eau du mélange nitrant. Lorsque ce dernier renferme très peu d'eau on obtient en effet des éthers nitriques de la cellulose, tandis qu'avec un mélange aqueux il se forme en même temps une proportion assez forte d'éthers nitriques de l'oxycellulose, ainsi que le confirme la mesure de l'indice de cuivre du produit de saponification.

P. CARRÉ.

IV. — **COTON (Effet des sels neutres sur l'ébullition alcaline du —)**, par M. **S.-R. TROTMAN** (*Chem. Ind.*, p. 249; 1910).

On sait que la soude employée dans le blanchiment du coton n'est pas rigoureusement pure; elle renferme ordinairement de petites quantités de chlorure et de sulfate de sodium, souvent aussi un peu d'alumine et de fer. Il était intéressant de savoir quelle était l'influence de ces impuretés dans le traitement alcalin du coton.

Les expériences de l'auteur ont montré que l'addition de différents sels à la solution de soude diminue la perte de poids subie par le coton, 10 grammes de coton ont été soumis pendant 45 minutes à l'action d'une solution bouillante de soude à 2 p. 100, additionnée de petites quantités de sels divers. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

IMPURETÉ AJOUTÉE	CONCENTRATION de la solution de soude en impureté.	PERTE DE POIDS du coton.
Chlorure de sodium	0	4,47 p. 100
»	0,13	4,08 —
»	0,30	3,98 —
Sulfate de soude	0	6,75 p. 100
»	0,146	6,33 —
»	0,292	6,14 —
»	0,338	5,25 —
»	0,584	5,85 —
»	0,730	5,76 —
Alumine	0	5,20 p. 100
»	0,035	5,15 —
»	0,070	5,09 —
»	0,140	5,01 —
»	0,175	4,63 —
Alun ordinaire	0	5 p. 100
»	0,166	4,88 —
»	0,332	4,25 —
»	0,498	4,06 —
»	0,830	3,90 —
Fer	0	5,38 p. 100
»	0,0057	4,74 —
Sulfate de calcium	0	4,54 p. 100
»	0,04	4,32 —
»	0,06	4,17 —
»	0,08	3,84 —
»	0,1	3,66 —
Phosphate de soude $PO^4Na^2H,12H^2O$	0	6,37 p. 100
»	0,033	4,96 —
»	0,066	4,79 —
»	0,099	4,71 —
Sulfate de zinc	0	5,20 p. 100
»	0,033	4,99 —
»	0,066	4,86 —
Soude pure		4,72 p. 100
Soude impure du commerce (0,29 p. 100 de NaCl)		3,27 —

La couleur du coton varie également suivant les impuretés que renferme la soude, particulièrement en présence du fer, de l'alun, du sulfate de soude. On remarque des changements analogues, mais naturellement inverses dans les couleurs des lessives employées. Les différences observées deviennent plus petites lorsqu'on prolonge le temps d'ébullition. Il est donc avantageux d'opérer avec des lessives aussi pures que possible, puisque cela permet de diminuer le temps d'ébullition.

P. CARRÉ.

IV. — **SOIE ARTIFICIELLE CHARDONNET (Récupération de l'éther-alcool dans la fabrication de la —)**, par M. **A. VAJDAFY** (*Chem. Zeit.*, t. **34**, p. 75; 1910).

La méthode de récupération consiste à dévider les fils de soie artificielle sur des rouleaux qui sont arrosés avec de l'eau. Cette eau dissout l'éther et l'alcool; on règle son débit de façon que la solution obtenue renferme environ 14 p. 100 du mélange éther-alcool, qui est ensuite récupéré par distillation. Ce procédé est appliqué avec succès depuis 1906 dans une fabrique de Hongrie.

P. CARRÉ.

IV. — **CELLULOSE (Détermination du degré de blanchiment)**, par M. **C.-G. SCHWALBE** (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **23**, p. 924; 1910).

Pour déterminer la proportion d'oxy- et d'hydrocelluloses formées lors du blanchiment, Vieweg (*Zeit. off. Chem.*, t. **15**, p. 123, 1909) détermine ce qu'il appelle l'*indice d'acide*, de la façon suivante : 3 gr. 2 de coton sec ou 3 gr. 3 de soie artificielle sont soumis à l'ébullition pendant un quart d'heure avec 50 centimètres cubes d'eau et 50 centimètres cubes de soude n° 2. On titre ensuite l'excès de soude avec l'acide sulfurique $\frac{N}{2}$ en présence de phénolphtaléine. La quantité de soude employée, rapportée à 100 grammes de substance, donne l'indice d'acide; cet alcali a été employé à décomposer l'oxy- et l'hydrocellulose.

Piest (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **22**, p. 1222, 1909) ayant comparé cette méthode à celle donnée par l'auteur (*Zeit. f. angew. Chem.*, t. **20**, p. 2177, 1907) et qui consiste à déterminer l'*indice de cuivre*, a trouvé que la détermination de ce dernier indice était préférable.

L'auteur confirme les résultats de Piest et revient sur le mode de détermination de l'indice de cuivre. Cette détermination est assez méticuleuse et doit se faire de la façon suivante : 3 grammes de cellulose blanchie sont introduits dans une fiole de 1 l. 5 et additionnés de 300 centimètres cubes d'eau distillée bouillante, puis de 50 centimètres cubes de liqueur de Fehling. On maintient l'ébullition pendant un quart d'heure, à l'ascendant. Ensuite on filtre sur papier Schleicher et Schüll (n° 595,7) et lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus de cuivre. La cellulose restée sur le filtre avec le précipité cuivreux est traitée dans une capsule par 15 centimètres cubes d'acide nitrique à 6,5 p. 100. Le cuivre dissous, dosé par électrolyse, indique l'indice de cuivre. Il faut avoir soin dans cette détermination d'éviter les bouchons de caoutchouc, qui renferment des substances capables de réduire la liqueur de Fehling.

P. CARRÉ.

VII. — TEINTURE

VII. — **TEINTURE (Théorie électrique de la —)**, par MM. **W. HALDANE GEE** et **W. HARRISON** (*Trans. Farad. Soc.*, 1910).

La théorie électrique de la teinture est basée sur l'attraction de deux substances possédant des charges électriques contraires. En teinture, on se trouve en présence d'une substance solide non conductrice et d'un liquide, et il n'existe pas de méthode directe pour déterminer leur différence de potentiel. Les auteurs rappellent les méthodes imaginées pour déterminer les différences de potentiel entre un liquide et un diaphragme poreux, et discutent leur application au cas du phénomène de teinture. Ils déterminent les charges électriques de diverses substances en contact avec l'eau, par la méthode du tube en U de Hardy. Les résultats obtenus montrent que, à l'état colloïdal ou sous la forme d'une suspension très fine, les substances basiques (colorants basiques, alumine, magnésie, etc.) sont chargées positivement, tandis que les substances acides (colorants acides, silice, acide tannique, etc.) et les substances comme le latex, le savon, le soufre, la paraffine, la cire, l'amidon, etc., sont chargées négativement. La différence de potentiel moyenne entre le coton et l'eau a été trouvée de 0,06 volt; entre la soie et l'eau, de 0,22 volt, et entre la laine et l'eau, de 0,91 volt. Les auteurs confirment les façons de voir de Pelet-Jolivet et Wild, de Knecht et de Baky, d'après lesquels les colorants sont des électrolytes dont l'ionisation augmente avec la dilution et la température. La laine et la soie se chargeant négativement au contact de l'eau, il est naturel que ces fibres soient teintes en liqueur neutre par les colorants basiques, qui possèdent une charge positive. On conçoit aussi que, par addition d'un acide, la fibre devenant positive, son affinité pour ces colorants acides se trouve augmentée. La théorie électrique explique donc pourquoi la fibre s'empare de préférence de certaines matières colorantes, mais la nature de la fixation proprement dite de ces colorants reste toujours indéterminée. P. CARRÉ.

VII. — **PROCÉDÉS DE TEINTURE (Théories des —)**, par M. **W. MINAJEFF** (*Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **9**, p. 129; 1910).

Il est difficile, étant donnée la variété des conditions de la teinture avec les fibres et les matières colorantes, de rassembler tous les procédés de teinture dans une même théorie. L'auteur propose de diviser les procédés de teinture en deux groupes principaux, d'après le pouvoir absorbant de la fibre pour le colorant et l'homogénéité de la teinture. Il distingue les *teintures vraies*, qui correspondent à une absorption totale et homogène, et les *pseudo-teintures*, qui correspondent à une absorption partielle et superficielle.

Les teintures vraies peuvent elles-mêmes se rapporter aux trois types suivants :

1° La fixation du colorant se produit par simple immersion dans le bain de teinture, c'est le cas des colorants substantifs et de certains colorants sulfurés ;

2° La fixation du colorant se fait sous la forme de son dérivé leuco: c'est le cas des colorants pour cuve et de certains colorants sulfurés;

3° La fibre doit subir un traitement préalable avant de fixer le colorant; cas des couleurs au tannin, des oxyazoïques, des couleurs de développement.

Les pseudo-teintures peuvent également se rapporter à trois types principaux, qui sont le noir d'aniline, les couleurs d'alizarine et les couleurs sur bistre de manganèse. P. CARRÉ.

VII. — **JAUNE DE BENZIDINE (Production sur coton du —)**, par M. **E. LANG** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 137; 1910).

Willstaetter et Kalb (*Berl. Ber.*, p. 1232, 1905, et p. 3474, 1906) ont montré que, lorsqu'on traite la benzidine par les agents oxydants, il se forme une diamide instable, qui se transforme rapidement en une matière colorante azoïque. Celle-ci est insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis. Il est facile de la produire sur la fibre, en fixant d'abord la benzidine sur cette dernière et en passant ensuite dans un bain d'hypochlorite. La quantité de benzidine fixée est assez faible et, dans les meilleures conditions, ne dépasse pas 20 p. 100 de la benzidine présente. La couleur obtenue est jaune d'or, très solide aux acides, aux alcalis, au lavage et au chlore. Elle n'est pas très solide à la lumière, mais devient plus solide après traitement par un sel de cuivre. Cette couleur peut être enlevée par l'hydrosulfite formaldéhyde, mais les blancs obtenus ne sont pas très purs. Comme elle possède deux groupes aminés libres, elle peut être diazotée sur la fibre, puis développée avec les phénols ou les amines aromatiques pour former différentes couleurs, qui présentent d'ailleurs peu d'intérêt.

La toluidine, traitée par les agents oxydants, donne pratiquement la même teinte que la benzidine. La diamidine donne une couleur brune.

P. CARRÉ.

VII. — **TEINTURE EN NOIR D'ANILINE (Remarques sur la —)**, par M. **N. EVANS** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 117; 1910).

On sait que les tissus se trouvent toujours plus ou moins altérés par la teinture en noir d'aniline. Pour éviter cet inconvénient, on a proposé différentes modifications des processus de teinture, qui, si elles sont parfois avantageuses pour les qualités du tissu, ne le sont pas toujours au point de vue du rendement tinctorial. C'est ainsi que certains teinturiers diminuent la proportion d'acide chlorhydrique employé, mais lorsque celle-ci devient inférieure à la quantité équimoléculaire par rapport à l'aniline, une partie de cette aniline reste inemployée et la teinture est naturellement plus pauvre. On a proposé aussi de remplacer une partie de l'acide chlorhydrique par l'acide tartrique ou par l'acide acétique, ou par un mélange de ces deux acides: mais il ne faut pas oublier que le tartrate et l'acétate d'aniline se prêtent mal à la teinture en noir d'aniline; on pourrait, il est vrai supposer qu'il suffit d'une quantité limitée d'acide chlorhydrique qui se trouve régénérée après oxydation du chlorhydrate d'aniline en noir, et qui transforme ensuite le tartrate et l'acétate en chlorhydrate. En fait, ce procédé donne aussi des teintures moins riches pour une même proportion d'aniline. Les concentrations des bains de chlorate de potassium et de sulfate de cuivre employés pour l'oxydation ne doivent pas non plus descendre au-dessous d'une certaine limite, sans quoi l'on obtient des teintures qui restent verdâtres et qui mettent beaucoup plus de temps à devenir noires. Pour une solution à 5 p. 100 d'aniline, la liqueur oxydante doit renfermer au moins 2,5 p. 100 de chlorate de potassium et 1 à 1,5 p. 100 de sulfate de cuivre si l'on veut obtenir de bons résultats. Les teintures effectuées en présence et en l'absence du chlorure d'ammonium ne présentent pas de différences sensibles; certains teinturiers pensent que, par ses propriétés hygroscopiques, le chlorure d'ammonium maintient la fibre dans un état d'humidité favorable à l'achèvement du noir dans les chambres de séchage; la température de celle-ci

paraît sans influence sur la teinte obtenue. Après avoir rappelé les avantages du traitement au bichromate pour l'obtention de noirs inverdissables, l'auteur montre qu'il n'est pas nécessaire d'employer des solutions très concentrées de bichromate et qu'on obtient de bons résultats avec une solution de bichromate de soude à 1 p. 1000. P. CARRÉ.

VII. — **GROS BLEU obtenu sur coton par la combinaison de la nitrosodiméthylaniline avec le tannin ou l'acide gallique**, par M. **E. BECHTEL** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1910, p. 52. — Pli cacheté du 23 septembre 1898.)

Les méthodes indiquées par la maison Meister et Lucius, pour obtenir sur le coton un gros bleu, au moyen de la nitrosodiméthylaniline et de la résorcine, m'ont amené à rechercher un moyen pour arriver à un gros bleu analogue, par la combinaison sur la fibre du tannin seul avec la nitrosodiméthylaniline et de l'acide gallique avec cette même nitroso.

C'est avec l'acide gallique que j'ai obtenu les meilleurs résultats. Bien que difficilement soluble à froid, l'on peut, en le dissolvant dans l'acide acétique et épaississant avec un peu d'amidon grillé, l'obtenir à l'état suffisamment divisé pour qu'il puisse se combiner facilement avec la nitrosodiméthylaniline.

Je me suis servi de la solution suivante :

50 grammes acide gallique,
250 centimètres cubes acide acétique,
50 grammes amidon grillé.

Bleu.

20 grammes sel nitroso *M* (Meister et Lucius),
1,2 litre épaississant amidon acide,
1/10 litre solution gallique:
120 centimètres cubes acide oxalique, 100/100.

L'on imprime sur coton blanc, vaporise trois à quatre minutes et passe en bichromate. L'on obtient ainsi un beau gros bleu, très solide au savon et à la lumière. Un vaporisage plus prolongé ne ternit que très peu le bleu, il peut donc être employé en dessins multicolores, accompagnés d'autres couleurs vapeur, ce qui n'est pas le cas pour le bleu obtenu avec la résorcine.

L'on peut aussi fixer ce bleu, soit avec le bisulfite de nickel, soit avec l'acétate de chrome.

Par tous ces moyens, le bleu est beaucoup plus solide à la lumière que ceux obtenus avec la résorcine et dioxynaphtaline. La résistance au chlore est aussi très bonne.

Le tannin étant beaucoup plus soluble que l'acide gallique, son emploi est plus facile, mais le bleu obtenu ainsi est moins vif. Par le mélange des deux, l'on arrive à des bleus plus foncés.

Je suis arrivé aussi à faire des unis par plaquage.

Un des grands avantages de cette méthode sur celle du bleu à la résorcine, est le prix de revient qui est sensiblement plus bas. Le bleu indiqué plus haut peut être coupé 3/1, la nuance est encore nourrie et vive.

Rapport sur le travail précédent,
par M. **EUGÈNE STALDER.**

Vous avez bien voulu me confier l'examen d'un pli cacheté de M. E. Bechtel, traitant de la formation sur tissu gros bleu par la combinaison de la nitrosodiméthylaniline avec le tannin ou l'acide gallique.

J'ai répété ces essais, et mes résultats concordent entièrement avec ceux de l'auteur (1).

(1) Les échantillons qui accompagnaient ce rapport ont été déposés aux archives.

Le bleu, résultant de la condensation de la nitrosodiméthylaniline avec l'acide gallique, est connu depuis longtemps (Horace Kœchlin, 1881), et M. Jules Brandt a déjà employé des condensations analogues sur tissu pour produire des gris (pli cacheté n° 1027, déposé le 16 mars 1898 ; rapport de M. René Federmann, dans *le Bulletin* de juin, juillet, août 1909).

Pourtant M. Bechtel est parti pour ses condensations d'un tout autre point de vue que M. J. Brandt. Ce dernier voulait obtenir un gris (la nigrisine) par la décomposition de la nitrosodiméthylaniline sur la fibre et il a employé, entre autres, le tannin, qui jouait à la fois le rôle d'acide et de fixateur. Par contre, M. Bechtel avait l'intention de remplacer la résorcine dans la recette de Meister et Lucius pour le bleu nitroso par l'acide gallique qui, à cette époque-là, était sensiblement moins cher que la résorcine. D'ailleurs, dans son travail, M. J. Brandt opère la condensation seulement avec le tannin, mais pas avec l'acide gallique, et il donne à son gris, après le vaporisage, un passage en émétique, tandis que M. Bechtel passe en bichromate.

Outre la condensation sur tissu de M. J. Brandt, je n'ai pu trouver un travail antérieur traitant ce sujet. Horace Kœchlin ne mentionne pas dans ses brevets la formation du bleu sur la fibre même.

Je vous proposerais, par conséquent, la publication de ce pli au *Bulletin*, suivi du présent rapport.

Par rapport au travail de M. Bechtel, je me permets, Messieurs, de vous soumettre quelques observations :

Par la combinaison sur tissu de la nitrosodiméthylaniline avec l'acide gallique, il doit se former de la gallocyanine ; cependant, la nuance obtenue est de beaucoup moins rouge et plus terne que celle produite avec ce colorant. On peut supposer que la nitroso se réduit en partie en diméthylparaphénylènediamine, et que celle-ci exerce sur le cours de la réaction une action telle qu'il en résulte ce changement de nuance.

En effet, en mélangeant la gallocyanine avec de la diméthylparaphénylènediamine (4/5 à 1/5), je suis arrivé à peu près à la nuance qu'on obtient par condensation sur la fibre. La solidité au lavage, au chlore et à la lumière du bleu développé sur tissu est aussi bonne que celle de la gallocyanine même. M. Bechtel a déjà indiqué qu'on peut également fixer le bleu en question par l'acétate de chrome ; dans ce cas, on obtient une nuance plus foncée que par un simple passage en bichromate après le vaporisage. La solidité n'est pas sensiblement améliorée par cette addition d'acétate de chrome.

VIII. — IMPRESSION

§ A. — *Procédés et formules.*

VIII. — **IMPRESSION de couleurs basiques et de couleurs substantives**, par **L. CASSELLA et Cie** (B. F. 410-977). La propriété des colorants substantifs et basiques de se précipiter réciproquement a surtout été utilisée, jusqu'à présent, en teinture, en employant les colorants substantifs comme fond pour les colorants basiques. En impression, c'était exceptionnel et dans ce cas on fixait les mélanges, ou plutôt les colorants précipités au moyen d'albumine ou d'autres corps analogues.

Une nouvelle application consiste à imprimer les produits des deux groupes de colorants, qui se fixent bien et régulièrement sans le secours d'agents fixateurs spéciaux, et on ronge ensuite.

Par exemple, si on imprime un rongeant de formaldéhyde-sulfoxylate sur un tissu ainsi imprimé, le colo-

rant substantif seul est enlevé et seul le colorant basique ne se ronge pas et forme ainsi un effet d'enlevage. Ce procédé permet la production simple et commode d'une grande variété de nouveaux et beaux effets d'impression. Ces effets peuvent être rendus encore plus variés, si l'on a soin de teindre préalablement le tissu avec des colorants directs.

Exemple. — On foularde un tissu de coton avec du *rose diamine BD* et on l'imprime avec un mélange de :

1 partie couleur d'impression I ;
2 parties couleur d'impression II.

La couleur d'impression I se compose de :

50 grammes bleu méthylène nouveau NSS;
50 grammes glycérine ;
100 grammes d'acide acétique 30 p. 100;
460 grammes d'eau;
40 grammes d'amidon ;
180 grammes de gomme adragante 60 : 1.000 ;
120 grammes tanin-glycérine 1 : 1.

La couleur d'impression II se compose de :

40 grammes vert noir diamine N;
50 grammes glycérine;
670 grammes d'eau;
40 grammes d'amidon;
200 grammes de gomme adragante.

Après impression, on vaporise, on sèche et on surimprime avec un rongeant, composé de :

150 grammes hyraldite C extra;
850 grammes britishgum 2 : 3 ;

on passe au petit mather-platt ; s'il y a lieu on chromate légèrement, on traite en bain de sel d'antimoine, on rince et on sèche.

De cette façon, on obtient sur fond rose, par impression directe, un noir, et l'enlevage produira des dessins bleu ciel et blanc. En employant des rongeants colorés, on peut encore augmenter le nombre des nuances.

VIII. — **RÉSERVES aux sels d'étain sous teintures naphtol-diazol**, par M. **FÉLIX BINDER** (*Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1910. — Pli cacheté du 1er août 1898.)

Le présent pli a pour but de prendre date d'un perfectionnement aux réserves au sel d'étain pour teintures naphtol en diazos.

J'ai constaté que l'impureté des blancs et des enluminages provient en majeure partie de la fixation de l'étain, combiné aux produits de décomposition qui se forment à côté des hydrazines, dans la transformation des diazos par le chlorure stanneux.

L'addition de *glucose* aux couleurs réserves prévient, ou du moins atténue la fixation de l'étain, et facilite, par conséquent, le nettoyage des parties imprimées.

L'expérience suivante confirme ce fait :

Un jaune réserve à la graine et $SnCl^2$, qui résiste normalement au savonnage, se dégrade fortement quand on ajoute de la glucose à la couleur d'impression ; l'étain ne se fixant pas, la graine est privée de mordant et tombe au savonnage.

Les échantillons ci-joints (1) permettent de juger par comparaison de l'effet de la glucose :

Le numéro 1 renferme un blanc au sel d'étain *additionné* de glucose, un rose, un jaune et un bleu au tannin *sans* glucose, des olives à base de graine également sans glucose.

Le numéro 2 renferme les couleurs du numéro 1, *toutes additionnées* de glucose.

La glucose ne dégrade pas les enluminages au sel d'étain contenant des colorants au tannin, la participation de l'étain à la formation de la laque n'étant pas indispensable.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives.

Parmi les composés essayés outre la glucose, les suivants ont donné une amélioration sensible du blanc : glycérine, chlorure de magnésium, chlorure de calcium, chlorure d'aluminium.

Rapport sur le travail précédent, par M. **R. FEDERMANN.**

Vous m'avez chargé d'examiner le pli cacheté n° 1041, de M. Félix Binder, traitant le procédé suivant : L'auteur ajoute de la glucose aux réserves au sel d'étain sous teintures naphtol en diazo et obtient ainsi des blancs et des enluminages d'une plus grande pureté que sans addition de glucose.

J'ai répété les essais de M. F. Binder, et mes résultats ont pleinement confirmé les siens ; plus on ajoute de glucose, par exemple à un jaune réserve à la graine et sel d'étain, moins la nuance obtenue résiste au savonnage, c'est-à-dire moins la fixation de l'étain a lieu.

C'est d'une amélioration incontestable que le pli présent prend date; je vous en propose, Messieurs, l'insertion dans *le Bulletin*, suivi du présent rapport.

X. — DIVERS

X. — **BREVET (Influence du — sur l'industrie de la teinture)**, par M. **A. G. BROXAM** (*Journ. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 119; 1918).

Si l'on suit le développement de l'industrie des principales matières colorantes artificielles, il semble que le brevet fut d'abord pour l'industriel et pour le chimiste organique un stimulant qui le portait à créer de nouvelles matières colorantes pour s'en assurer la propriété et l'exploitation. L'auteur justifie cette opinion par la construction des graphiques du nombre des brevets relatifs à certains groupes de colorants. Il est curieux de remarquer que le maximum de ces graphiques fut atteint il y a quelques années, en 1900 pour les couleurs d'anthracène, en 1895 pour les couleurs azoïques, en 1900 pour les colorants sulfurés et en 1901 pour les colorants indigoïdes. Il ne semble pas cependant que le nombre des colorants nouveaux diminue; il est plutôt permis de croire qu'il augmente. On peut donc se demander si un grand nombre d'industriels ne préfèrent pas protéger leurs produits en gardant le secret de leur fabrication et en les désignant par des noms qui ne rappellent en rien leur origine ou leur nature, plutôt que de les breveter. On s'expose ainsi, il est vrai, à se voir frustré de sa découverte; mais les avis sur ce point restent partagés. P. CARRÉ.

X. — **TACHES (Enlèvement des — de couleurs d'aniline sur la peau)**, par **RICHTER** (*Apotheke Zeitung*, 1910 p. 55).

Quoique destiné aux micrographes et bactériologistes qui font, comme on sait, grand emploi de solutions de ces couleurs pour la coloration des préparations microscopiques : le travail peut intéresser les techniciens de la teinture. L'auteur recommande l'emploi *d'alcool absolu* pour enlever les taches de violet de gentiane phénique, d'une *solution alcoolique de savon* pour dissoudre la fuschine phéniquée, la thionine phéniquée, le bleu de méthylène, l'orcéine, les bleus solubles.

Le réactif d'Esbach (acide picrique) doit être traité par un mélange d'*eau oxygénée* à 30 p. 100 et d'*ammoniaque* ; la solution de Delafield (hématoxyline) par *l'eau oxygénée* à 30 p. 100 additionnée *d'acide chlorhydrique*. Il est singulier que l'auteur ne mentionne pas l'emploi des hypochlorites dont se servent tous les teinturiers pour le nettoyage des mains et qui dans la plupart des cas donnent d'excellents résultats sans danger aucun pour la peau. A. C.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 15 JUIN 1910[1]

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ A. — *Minéraux.*

Perfectionnements aux appareils d'obtention d'oxygène et d'azote purs par l'air liquide *Société l'air liquide* (B. F. 410967, du 24 mars 1909-3 juin 1910).

Procédé de fabrication de superphosphates enrichis [*A. Ducco*] (B. F. 410969, du 25 mars 1909-3 juin 1910).

Procédé de fabrication de l'azoture d'aluminium [*O. Serpek*] (B. F. 411031, du 1er avril 1909-6 juin 1910).

§ B. — *Organiques.*

Procédé de production des terpènes à partir des huiles de térébenthine. [*A. Skita*] (B. F 411012, du 18 décembre 1909-6 juin 1910).

On traite un mélange d'huile de térébenthine et d'acide chlorhydrique par un carbonate alcalin ou un alcali terreux.

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ A. — *Minérales.*

Procédé de fabrication de céruse [*L. Falk*] (B. F. 411029, du 23 décembre 1909-6 juin 1910).

Procédé pour la préparation de produits antimonieux pour la peinture et autres applications [*E. Chatillon*] (2e add. 12023, du 3 décembre 1909-23 juin 1910, au B. F. 353565).

Procédé de fabrication d'une encre séchant immédiatement après l'écriture [*A. Rüter*] (B. F. 410635, du 20 déc. 1909-25 mai 1910).

Addition à 5 grammes d'une encre quelconque de 1 partie d'alcool.

Nouveau produit pour la peinture [*A. Monin*] (B. F. 410492, du 21 déc. 1909-21 mai 1910).

On mélange à l'état de poudre :
50 parties oxyde d'antimoine
35 — sulfate de chaux anhydre
10 — sulfate de chaux hydraté.
La peinture ainsi obtenue couvre bien et résisterait aux agents chimiques et physiques.

§ B. — *Artificielles.*

AZOIQUES (Procédé de production de couleurs —) et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 411192, du 31 décembre 1909-9 juin 1910).

On mélange :
1.506 kgr. phénylhydrazine o-sulfonique.
10.000 kgr. d'eau.
600 kgr. acide sulfurique à 60° B.

On ajoute, en remuant :
1.060 kgr. dioxytartrate de sodium
porte lentement, en une heure, à l'ébullition, que l'on maintient pendant 2 heures ; on ajoute alors :
2.250 kgr. sel marin
et recueille le précipité, que l'on pétrit avec :
220 kgr. carbonate de sodium.
Le colorant teint la laine en jaune plus verdâtre que la tartrazine. Après dessiccation, on a une poudre jaune teignant la laine en jaune vert.

Matières colorantes noires et le procédé pour leur production [*F. Bayer*] (1re add. 11935 au B. F. 405928).

Remplacement des aryl ou alcoyl 5 nitro 2 aminophénol par d'autres amines nitrées, ou leurs dérivés exempts de groupe sulfo comme l'*o. m.* ou *p.* nitraniline. Ex : *2* nitro *4* acétylphénylènediamine, *4* nitro *2* anisidine, *5* nitro *2* toluidine, etc. Les colorant formés teignent la laine du rouge en noir.

Nouveau colorant mono-azoïque jaune et son procédé de fabrication [*Act. Gesel. f. anilin. fabrik.*] (B. F. 410639, du 20 déc. 1909-25 mai 1910).

Le colorant :
p-chloraniline *m*-sulfonique + *1* phényl *3* méthyl *5* pyrazolone, teint la laine, en bain acide, en jaune très solide à la lumière.

Procédé pour la production de couleurs azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 410641, du 20 déc. 1909-25 mai 1910).

Le colorant :
dinitro *o.* amino *m.* crésol + *2* phényl amino 5 naphtol 7 sulfo teint la laine en nuance violette virant au bleu noir pur, après chromatage.

Procédé de production de couleurs azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 410717, du 27 déc. 1909-27 mai 1910).

Le colorant :
m-amino-benzoïque + *1* acétylamino *8* naphtol *3-6* bisulfonique fournit, par impression sur le coton mordancé au chrome, un rouge brillant solide au lavage et au chlore.

Procédé pour la production d'une couleur et le produit qui en résulte [*F. Bayer*] (B. F. 410718, du 27 déc. 1909-27 mai 1910).

Le colorant :
6. chloro *4.* nitro 2. aminophénol + *1.8* diamino naphtalène *4* sulfo est traité, après sa formation, par l'acide nitreux.
Le produit final teint la laine, sur bain acide, en nuance violette virant au vert jaune par un traitement au bichromate.

AZOÏQUES LAQUÉS. — **Nouveau colorant monoazoïque rouge, son procédé de fabrication et les laques qui en dérivent** [*Act. Gesel. f. anilin fabrik.*] (B. F. 410480, du 21 déc. 1909-21 mai 1910).

Le colorant :

(1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres coupons internationaux.

1. amino *2*. méthyl *4*. nitrobenzène + β-naphtol convient particulièrement à la fabrication de laques solides à la lumière.

ANTHRACÈNE. — **Procédé pour la production de nouveaux dérivés de la série de l'anthracène et les produits qui en résultent** [*F. Bayer*] (B. F. 410152, du 8 déc. 1909-13 mai 1910).

En chauffant, à 75° C., six heures, un mélange de 10 kilogrammes *1*. amino-*4*. chloro-anthraquinone avec 3 kilogrammes éthylmercaptan et 2 kilogrammes sodium métallique, il se forme le *4*. thioéther de la 1 amino-anthraquinone.

Ces thioéthers sont ou des colorants ou des matières premières pour colorants.

Fabrication de matières colorantes de la série de l'anthraquinone [*Meister*] (B. F. 410842, du 27 octobre 1909-31 mai 1910).

Les urées β-anthraquinonyliques : A.NH.CONHR s'obtiennent en traitant les β-anthraquinonyl-uréthane ou un chlorure β-anthraquinonylcarbamyle par une amine comme l'amino-anthraquinone, l'aniline, la toluidine, etc.

En chauffant la β-anthraquinonyl-uréthane avec la β-amino-anthraquinone, on a un colorant qui, réduit par l'hyposulfite, teint le coton et la laine en jaune.

Fabrication de matières colorantes de la série de l'anthraquinone [*F. Bayer*] (1re add. 11990, du 3 octobre 1909-10 juin 1910, au B. F. 410842).

Les alkyl ou aryl-anthraquinonyl mercaptan sont colorés et colorent les fibres, surtout la laine. Les teintures sont suffisamment solides, tandis que celles résultant des mercaptans non substitués ne sont pas solides.

Si on remplace le soufre par le groupe « amino », on constate que les teintures ne sont pas solides, mais elles le deviennent en substituant l'hydrogène du groupe amino par certains résidus d'anthraquinone.

Par exemple, les arylamino-anthraquinonylurées sont des colorants pour cuve de grande valeur.

OXAZINES. — **Procédé de production d'un nouveau colorant de la série des oxazines et de son dérivé leuconique** [*F. Bayer*] (1re add. 11968, du 16 décembre 1909-10 juin 1910).

Au lieu de diméthylgallocyanine, on part de la diéthylgallocyanine.

La couleur formée par séparation du groupe carboxyle forme une laque de chrome plus pure et plus bleue que celle du produit décrit au brevet principal.

COLORANTS SULFURÉS. — **Procédé de productions de nouveaux colorants sulfurés** (*Act. Gesell. für anil. fabr.*] (B. F. 411360, du 10 avril 1909-15 juin 1910).

On chauffe à 250° C.
55 p. *p*.-aminophénol.
61 p. *m*.-toluylènediamine.
300 p. soufre.

Quand la masse est devenue solide, on la fait dissoudre dans 4 fois son poids d'une solution aqueuse de sulfure de sodium à 50 p. 100 et chauffe à 100 ou 120° C.

Le colorant, isolé par un acide, teint directement le coton en brun.

En doublant la quantité de *m*.-toluylènediamine, la nuance du colorant formé est plus rougeâtre.

INDIGO SOUFRÉ. — **Procédé de fabrication de dérivés leuco de matières colorantes soufrées** [*Meister*] (B. F. 410732, du 20 mars 1909-27 mai 1910).

On condense le dioxindol ou ses dérivés substitués avec l'α-oxythionaphtène ; on a des colorants teignant le coton en solution alcaline et devenant à l'air jaune orangé à rouge et brun.

§ C. — *Naturelles.*

Procédé et appareils pour la fabrication d'extraits secs de plantes, feuilles, fleurs, racines, et, en général, de toutes matières végétales et animales [*L. Bourdet*] (B. F. 410965, du 9 décembre 1909-3 juin 1910).

IV. — TEXTILES

§ A. — *Naturels.*

Nouveau tissu et son procédé de fabrication *S.-H. Loevensohn*] (B. F. 410612, 18 déc. 1909-25 mai 1910).

Procédé de fabrication d'éléments de transmission (courroies, cordes, sangles, etc.). [*A. Hersos*] (B. F. 410758, 28 déc. 1909-30 mai 1910).

§ B. — *Artificiels.*

Récupération des combinaisons azotées et sulfureuses contenues dans les bains de sulfhydrate employés à la dénitration de la pyroxyline [*Sté Hongroise de la soie de Chardonnet*] (B. F. 410652, du 18 mars 1909-25 mai 1910).

Les bains de sulfhydrate servant à la dénitration de la pyroxyline sont décomposés complètement par un acide minéral en excès ; le monoxyde d'azote formé est transformé en acide nitrique.

Procédé de fabrication d'un sel d'oxyde de cuivre hydraté destiné spécialement à la dissolution de la cellulose [*P. Friedrich*] (B. F. 410882, du 10 déc. 1909-1er juin 1910).

On dissout :
370 grammes sulfate de cuivre en poudre dans
2 litres d'eau, puis ajoute
130 centimètres cubes lessive de soude à 40° B. et
1.500 grammes d'eau, puis,
25 grammes bicarbonate de soude dissous.

On ajoute 200 grammes cellulose finement découpée et presse aussi fortement que possible. La masse est alors additionnée de 600 centimètres cubes ammoniaque (d = 0.888). On neutralise alors par 48 centimètres cubes lessive de soude. La solution filante est à 15 p. 100 et convient pour la soie artificielle.

VII. — TEINTURE

B. — *Machines et appareils.*

Appareil pour teindre, blanchir et laver les tissus dans un récipient fermé [*Erckens et Brix*] (B. F. 407383, 27 septembre 1909-26 février 1910). (Analysé p. 248).

Machine destinée à teindre de manière continue tous genres de tissus au large [*J. Garnier*] (B. F. 407638, 23 juillet 1909-7 mars 1910) (Analysé p. 247).

Appareil pour la teinture des fils textiles [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*] (B. F. 410551, du 4 nov. 1909-24 mai 1910). (Analysé p. 217).

Procédé de fabrication de composés organo-métalliques plus particulièrement destinés à la fabrication de filaments pour lampes à incandescence [*Cie Thomson-Houston*] (1re add. 11993, du 30 nov. 1909-1910, au B. F. 510592).

On sature les fibres à teindre par du molybdate d'ammonium, puis on les traite par l'acide tannique. Le composé organo-métallique qui s'est formé devient rouge par l'ammoniaque.

La Compagnie Thomson-Houston est probablement au courant des nouveautés électriques, elle paraît l'être moins en ce qui concerne la teinture.

Dispositif pour acider les pièces de tissu et de feutre [*R. Jahr*] (B. F. 409293, du 5 novembre 1909-18 avril 1910). (Analysé p. 120).

VIII. — IMPRESSION

§ A. — *Procédés et formules.*

Production de dérivés aldéhydiques et leurs applications comme rongeants [*Badische*] (4e add. 11743, du 4 novembre 1909-20 avril 1910, au B. F.).

On procède à la réduction de la formaldéhyde sulfoxylate avec de la poudre de zinc en présence d'ammoniaque.

Procédé pour la production de nouveaux effets d'impression sur tissus [*L. Cassella*] (B. F. 410977, du 26 mars 1909-3 juin 1910). (Analysé p. 244).

B. — *Machines.*

Guideur automatique de tissus [*C.-M. Didier*] (B. F. 408590, du 27 janvier 1909-31 mars 1910).

Perfectionnement dans les cylindres d'impression en couleur [*J. Wiedmer*] (B. F. 410458, du 18 déc. 1909-21 mai 1910).

Introduction d'huile de paraffine (1/2 p. 100) à la masse de cylindre formé par du chlorure de magnésium et de l'amidon.

IX. — APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

Procédé pour la fabrication de tissus élastiques crêpés et lissés [*Bayen et Schums*] (B. F. 408368, du 27 octobre 1909-25 mars 1910).

Sur une bande de caoutchouc tendue, on colle une étoffe non tendue, en velours, soie, mi-soie ou coton, puis, les deux bandes rendues adhérentes, on cesse de tendre le caoutchouc.

Nouveau procédé d'application du liège en poudre impalpable aux étoffes et tissus imperméables [*A. Lavergne*] (1re add. 11940, du 18 décembre 1909-4 juin 1910, au B. F. 400614).

Le produit du brevet principal est vulcanisé sur les deux faces par du chlorure de soufre.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Soie de Chardonnet à Besançon.

L'Assemblée générale annuelle a eu lieu le 19 mai dernier. Les bénéfices se sont élevés :

Pour 1909 à.	700.000 fr.	»
En 1908, ils s'élevaient à . . .	1.151.504	24

Dans le bénéfice de 1909 figure une somme de 15.000 francs venant de la liquidation de la Société italienne.

Les stocks ont passé de :

En 1908 à	900.000 fr.	»
En 1909 à	1.978.000	»

Le disponible distribuable se compose de :

1° Bénéfices	700.000	»
2° Report de 1908.	239.126 fr.	64
Total.	939.126 fr.	64
Le dividende de 25 francs par action absorbera :	400.000	»
Et il a été réparti à nouveau : . .	334.000 fr.	»

Le dividende de 1908 avait été de 60 francs.

Les essais de récupération de l'éther et de l'alcool continuent à donner des résultats intéressants :

*
* *

Soie artificielle de Givet.

Les bénéfices industriels se sont élevés :

En 1909 à	552.354 fr.	»
En 1908 ils avaient été de. . . .	460.537	»

Le dividende distribué sera de 15 fr. 36 par action.

Cette Société vient de réaliser, avec les sociétés qui exploitent en France, les procédés de la « viscose » une entente commerciale et industrielle qui paraît une alliance des procédés à la viscose et à l'oxyde de cuivre contre les procédés à la nitrocellulose exploités en France par la Société Chardonnet de Besançon.

*
* *

Soie Chardonnet Hongroise.

Cette affaire a donné, en 1909, des résultats satisfaisants : un bénéfice industriel de 462,558 cr. pour un capital actions de 3,200,000 cr. Y compris le report à nouveau précédent, il y avait, après les prélèvements statuaires, un disponible de 395,024 cr. Mais étant donné la situation générale de l'industrie de la soie artificielle, le conseil a demandé aux actionnaires de renoncer cette année encore à tout dividende.

AVIS EXPLICATIF

Sur la demande de M. Dosne, en vue d'éviter toute fausse interprétation, nous nous empressons d'expliquer — pour ceux qui pourraient l'ignorer — que la mention « Reproduction interdite » qui figure à la fin de l'article : *Étude sur la détermination de la solidité des couleurs à la lumière*, ne concerne nullement le procédé de l'auteur, pour lequel il sollicitait le concours de tous pour arriver à une solution de la question.

Le but de cette mention, émanant de la rédaction, est uniquement de sauvegarder la *priorité* de la Revue quant à la publication de l'article de M. Dosne. La nouvelle convention de Berne, actuellement en vigueur, exige cette mention, non seulement pour réserver à un journal un profit légitime, mais même s'il s'agit de conserver un *simple droit de priorité*, ce qui est et sera toujours notre cas.

NOTE DE LA RÉDACTION.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de Chimie.

ROUEN. — *Séance du 10 juin 1910.*

La séance est ouverte à 5 heures et demie, par M. Emile Blondel, vice-président.

Membres présents : MM. V. Michel, R. Kœchlin, Kien, R. Blondel, Kopp, Yver, Kern, Gasly, Caux.

Absent et excusé : M. G.-A. Le Roy.

M. E. Blondel donne lecture d'un pli cacheté de M. Le Roy, sur un mélange oxydant destiné à parachever la combustion de la houille. Le Comité vote la publication de ce pli au Bulletin.

M. R. Blondel donne lecture d'une note sur la constitution et la classification de colorants dit colorants à la cuve (dont l'indigo est le prototype), d'après une conférence de M. de Bonn publiée dans les Berichte de Berlin.

Le Comité remercie notre collègue de son très intéressant travail et demande la lecture en séance générale, ainsi qu'un tirage à part de 25 exemplaires.

M. R. Kœcklin rend compte de l'examen de plusieurs plis de M. Dubosc.

Les plis n°s 741 et 712, l'un sur la séparation des aldéhydes des alcools, l'autre sur un procédé de préparation des alcools et des éthers, seront déposés aux archives.

Trois autres plis, que notre collègue n'a pu suffisamment étudier, sont remis à nouveau pour examen, l'un à M. Kern, les autres à M. Yver.

Concernant les vieux journaux et publications dont la Société propose de se dessaisir, le Comité est d'avis qu'ils soient au préalable offerts à ceux de nos collègues qui en désireraient.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

MULHOUSE. — *Séance du 6 juillet 1910.*

La séance est ouverte à 5 heures.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Em. Nœlting, A. Rosenstiehl, Ch. Vaucher, André Musculus, Emile Lang, Félix Weber, Ch. Weiss, Léon Bloch, G. Wyss, Léon Stamm, Ernest Keller, Aug. Romann, Henri Grosheintz, Henri Schmid, Ferd. Oswald ; total : 16 membres.

1. *Proposition de médaille à décerner à M. Robert-E. Schmidt.* Rapport de MM. E. Nœlting et F. Binder. — Conformément à une décision prise antérieurement par le Comité, MM. Nœlting et Binder ont bien voulu se charger de la rédaction du rapport qui accompagne cette demande de prix. Le Comité remercie MM. Nœlting et Binder de l'intéressante étude qu'ils ont faite sur les travaux de M. R.-E. Schmidt et demande à la Société industrielle qu'une médaille d'honneur, la plus grande récompense que la Société puisse décerner, soit attribuée à notre savant compatriote, dont l'œuvre fait honneur à l'Alsace.

2. *Radio-activité des eaux de Mulhouse*, M. W.-J. Muller. — L'auteur a constaté une radioactivité très sensible dans l'eau de la conduite de la ville de Mulhouse correspondant à peu près à neuf unités de March. Il émet la théorie que les eaux de sources provenant de terrains volcaniques possèdent une plus grande radio-activité que les autres sources et compte entreprendre une étude plus complète des affluents de la Doller.

3. *Enlevage vapeur sur bleu indigo cuvé au moyen de chlorates, nitrates et bromates.* Pli cacheté n° 1731, du 8 avril 1907, par G. Tagliani. — Ce procédé a pour but de préserver l'indigo foncé et la couleur du fond de l'action délétère des composés du chlore que la réaction met en liberté dans l'appareil de vaporisage. L'auteur plaque les pièces avec un mélange de gélatine et de glycérine.

L'examen de ce pli est confié à M. Francis Nœlting.

4. *Rouge d'alizarine sur tissu non préparé en sulfoléate.* — M. E. Nœlting présente au Comité, de la part de M. Wilhelm, des échantillons très réussis de cette fabrication, et qui sont dus à un nouveau perfectionnement que M. Wilhelm a apporté dans la composition de la couleur.

Le nouveau procédé est déposé, sous pli cacheté, à la Société industrielle de Mulhouse.

5. *Insolation des couleurs. Nouvelle méthode de mesure.* Pli cacheté n° 1992, du 13 avril 1906, par M. P. Dosne. — L'auteur propose, pour mesurer le degré d'insolation des couleurs, l'emploi du disque de M. Rosenstiehl. Moyennant trois couleurs bien choisies, conformément aux instructions de M. Rosenstiehl, savoir : le 3e bleu de Chevreul, le 3e vert et l'orangé, couleurs dont le mélange à surfaces égales donne un gris neutre au disque rotatif, il détermine la complémentaire d'une même couleur avant et après l'insolation. Le mélange de cette complémentaire avec la couleur à essayer donnera un gris neutre. On détermine la valeur de ce gris neutre, en établissant avec un secteur blanc, dont on règle l'angle par tâtonnement, un gris de hauteur équivalente. Le degré de ce secteur blanc exprimera la luminosité de ce mélange. On procédera de même après insolation. La luminosité du gris ainsi obtenu sera plus grande que la première. Le rapport des angles des secteurs blancs donnera le rapport de luminosité. M. Dosne propose d'admettre ce rapport pour indiquer la valeur de l'insolation.

Ce pli est remis à l'examen de M. Albert Scheurer.

6. *Brevets anglais.* — MM. Weiss et Bloch, chargés de trouver un emplacement approprié à la collection des brevets anglais, proposent les mansardes du bâtiment du musée technologique. Ces messieurs veulent bien se charger de l'aménagement et du classement de cette importante collection, si la Société industrielle consent à leur accorder ce local.

Le comité remercie MM. Bloch et Weiss de leur proposition, qui sera transmise au Conseil d'administration.

7. *Insolation des couleurs à la lumière solaire et sous la lampe à mercure et ampoule de quartz.* Albert Scheurer. — Cette étude se compose de trois parties :

Première partie : Critique de la méthode ancienne d'insolation.

Deuxième partie : Projet de recherche d'une source lumineuse artificielle susceptible d'être substituée à la lumière solaire.

Troisième partie : Expériences d'insolation à la lumière émise par la vapeur de mercure confinée dans une ampoule de quartz.

Dans la première partie, l'auteur met en évidence les vices de la méthode courante d'insolation.

Dans la seconde, l'auteur examine dans quelles conditions on pourrait arriver à réaliser une lumière voisine de celle que notre région reçoit du soleil : en ajoutant à la lumière du mercure les radiations du spectre visible qui lui font défaut et en éliminant par des écrans bien choisis les radiations ultra-violettes qui ne se trouvent pas dans la lumière du soleil tamisée à travers l'atmosphère terrestre. On connaît aujourd'hui, notamment d'après divers travaux publiés dans les comptes rendus de l'Académie des sciences, un certain nombre de ces écrans.

	S'étend de
Le spectre ultra-violet du mercure . .	λ 4000 à 2224
Ce même spectre filtré par un écran de viscose.	λ 4000 à 2534
Ce même spectre filtré par un écran d'acétate de cellulose	λ 4000 à 2699
Ce même spectre filtré par un écran de mica 0 mm. 05.	λ 4000 à 2804
Ce même spectre filtré par un écran de verre blanc	λ 4000 à 3022
Ce même spectre filtré par un écran de verre Euphos	λ 4000 à 3908

(Mlle Cernavodeanu et Henry. *Comptes rendus*, 1910, p. 549.)

A cette liste viendront sans doute s'en ajouter d'autres et, avec les précautions déjà prises dans les essais qui vont suivre, on arrivera à opérer dans des conditions

hygrométriques plus régulières. Ce qui est un point essentiel.

Dans la troisième partie sont décrites des insolations faites dans la lumière du mercure, et dont voici les résultats :

1re expérience. — Insolation d'une série d'échantillons du même petit bleu indigo cuvé, retiré au bout de 24. 88 et 176 heures.

Résultat : Ces échantillons offrent une gamme de décoloration, qui paraît normale. Il y a production d'ozone sous l'abat-jour, dont les bords inférieurs s'appliquent sur la table d'insolation.

2e et 3e expériences. — Une nouvelle série identique à la précédente est pratiquée, après avoir perforé de deux trous d'aération la partie supérieure de l'abat-jour, pour établir un courant d'air.

Résultat : La gamme de décoloration ainsi obtenue ne diffère pas d'une façon appréciable de la première. Il s'ensuit que l'atmosphère ozonisée, qui se trouve sous l'abat-jour, n'a pas exercé une action sensible sur la décoloration.

4e expérience. — Exposition d'un tissu blanc à la lumière du mercure.

Résultat : Le tissu est fortement jauni. Il se teint en bleu méthylène.

Il se recouvre d'un fort enduit d'oxydule de cuivre. Ce sont les réactions de l'oxycellulose.

5e expérience. — Une lamelle de verre très mince, déposée sur l'échantillon blanc avant l'insolation, empêche la formation de l'oxycellulose, tandis que la coloration jaune se produit intégralement sous une lame de quartz.

6e expérience. — Action comparative de la lumière solaire et de la lumière du mercure sur des échantillons teints en couleurs diamines et en petit bleu d'indigo. Neuf couleurs de la série des benzo-brillant solide, de Bayer, et une norme de petit bleu indigo composent cet essai.

Une même série a été insolée à la lumière diffuse du soleil par un ciel couvert sous une plaque de verre.

Résultat : Après 24 heures, dans la lumière du mercure les couleurs benzo sont profondément décolorées, tandis que la norme d'indigo se trouve diminuée dans une proportion relativement faible, tandis que l'insolation à la lumière diffuse, qui a détruit l'indigo très fortement, n'a pas eu d'action sensible sur les couleurs benzo.

Ces expériences démontrent que ce ne sont pas toujours les mêmes groupes de radiations qui entrent en jeu dans la décoloration des couleurs (1).

8. *Teinture (Théorie de la —). Du rôle de la cohésion et de la pression osmotique dans la teinture.* — Le comité de mécanique avait été convié à l'exposition de ce sujet.

M. Rosenstiehl rappelle sa communication antérieure sur « les forces qui interviennent dans la teinture » (1893-1894) et montre que les travaux nombreux, dont la théorie de la teinture a été l'objet depuis 17 ans, n'ont abouti qu'à la conclusion : Les forces chimiques seules sont insuffisantes pour expliquer le phénomène de la teinture ». L'interprétation des faits est, en effet, rendue difficile par la complexité du sujet.

La structure microscopique des fibres a fait naître une théorie physique. La composition chimique des fibres et des colorants, qui conduit à admettre des fonctions chimiques variables, mais incertaines, invite à rechercher les causes de la teinture dans l'affinité. D'où deux théories, qui tendent à s'exclure réciproquement. En ramenant la discussion à l'examen de ce qui se passe entre deux corps simples, l'argent et le soufre, l'auteur a démontré, il y a 17 ans, que les actions physique et les actions chimiques coopèrent le plus souvent. Il y a cependant des cas où l'intervention de l'affinité semble exclue. La cohésion seule suffit dans ce cas à expliquer la teinture et le rôle principal qui lui revient.

Ces idées ont été publiées dans le *Bulletin de la Société industrielle.* Elles étaient en rapport avec un procédé de teinture sanctionné par la pratique industrielle, et que l'auteur a introduit en 1887, grâce auquel on obtient la fixation, sans mordant, de matières colorantes qui s'y étaient refusées jusque-là. Il en montre de nouveaux exemples.

Des lacunes existant dans les faits connus alors n'avaient pas permis de préciser une théorie générale. Elles ont disparu depuis. Des faits qui s'enchaînent logiquement montrent qu'il y a parallélisme frappant entre la *manière dont se manifeste la cohésion entre corps solides et les conditions exigées par une bonne teinture.* Il résulte de ce rapprochement une théorie générale qui embrasse tous les cas connus, y compris la fixation des couleurs par vaporisage et la teinture dans un bain de benzine, méthode qui entre de plus en plus dans la pratique industrielle.

L'examen des conditions de fixation conduit à une conclusion simple. L'union qui s'opère entre fibre et colorant, laissant aux deux composants l'intégralité de leurs propriétés chimiques et physiques, est l'œuvre d'une force unique, la cohésion, toujours en jeu. L'affinité intervient en seconde ligne ; elle sert à produire l'insolubilité nécessaire. Car, si la résistance au frottement est due à des forces physiques, la résistance au lavage, au dissolvant, est d'origine chimique ; mais son action est faible. La teinture est surtout une application industrielle d'un théorème d'une grande généralité ; la matière attire la matière, la cohésion et l'affinité qui interviennent dans la teinture possèdent un caractère commun ; elles n'agissent qu'au contact immédiat ; elles diffèrent en ce que l'affinité exige des proportions définies, tandis que la cohésion est plus libre dans ses allures.

Elle crée autour de la fibre une gaine de substance colorante. Et si *dissolution* est équivalent à *vaporisation*, *teinture* équivaut à *condensation*. La cohésion maintient le tout en état.

Les auditeurs applaudissent vivement cette intéressante communication et la séance est levée à 7 heures.

(1) *Exempte* : L'indigo katiguéne résiste moins que l'indigo dans la lumière du mercure ; protégé par une plaque de verre sous cette même lumière, sa résistance égale celle de l'indigo sous verre. Au soleil et à la lumière diffuse, insolé à nu ou sous verre, il est plus solide que l'indigo placé dans les mêmes conditions. L'écarlate Hélindone S et l'alizarine marron fixée au chrome, de solidités égales à celle de l'indigo, lui sont inférieurs au soleil.

Cette étude a reçu dans le procès-verbal une extension inusitée, parce que l'auteur désirait la livrer le plustôt possible à la publicité et qu'elle ne pourra être lue à la Société industrielle qu'à la séance de septembre.

CORRESPONDANCE

Sur le rongeage de l'indigo avec les produits oxygénés de l'azote.

Nous avons reçu la lettre suivante :

Monsieur le Directeur,

Dans le numéro de juin 1910, page 169, M. Binder dit : L'action décolorante qu'exerce l'acide nitrique, par oxydation sur l'indigo, n'a été employée jusqu'à présent que comme essai de laboratoire. Il est vrai que l'effet énergiquement corrosif de cet acide devait exclure à priori son emploi comme rongeant sur tissu teint. Nous estimons que M. Binder visait uniquement l'impression. Mais l'acide nitrique seul est employé depuis environ 50 ans, dans certains genres réserve et enlevage à la perrotine, sans gros bleu. On trouve les formules de ces couleurs dans *le Traité de teinture et d'impression*, de Depierre, t. III, 1893, p. 454, formule n° 5. (Cette couleur, après application, donne le blanc quand on ne chromate pas et du jaune quand on chromate.) Voir les échantillons n° 548, p. 444, blanc réserve rongeant et petit bleu réserve sous indigo foncé, et n° 549, jaune rongeant réserve et bleu réserve sous indigo foncé. Les échantillons datent de 1880.

Agréez, etc. JOSEPH DEPIERRE.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année — N° 165. — Tome XIV — 1er Septembre 1910

SUR LES PROPRIÉTÉS TINCTORIALES DE CERTAINES MATIÈRES COLORANTES APPARTENANT AU GROUPE DES ISOCYANINES

Par MM. J. LARGUIER DES BANCELS et H. SIEGRIST.

1. S. E. Sheppard, dans un travail récent (*Proc. Roy. Soc.*, A, vol. 82, p. 256; 1909), a attiré l'attention sur les propriétés tinctoriales des isocyanines. On sait que quelques-unes des matières colorantes appartenant à ce groupe fournissent des solutions dont la teinte varie avec la nature du solvant — eau ou liqueurs organiques — dans lequel elles sont introduites. C'est ainsi que le pinacyanol, violet en solution aqueuse, présente, dans l'alcool ou, en général, dans les solvants organiques, une couleur bleu pur; c'est ainsi encore que le pinachrome bleu affecte un ton rose vineux dans le premier cas, bleu vert dans le second. Sheppard a constaté qu'une membrane de collodion, plongée dans la solution aqueuse de pinacyanol ou de pinachrome, prend, tout en absorbant le colorant, une nuance très voisine de celle qu'offre la solution alcoolique. En présence de la solution aqueuse de pinacyanol — violette, — par exemple, le collodion se teint en bleu.

2. Il nous a paru intéressant de soumettre les textiles usuels à l'action des isocyanines étudiées par Sheppard (1). Nous avons reconnu que, tandis que la soie se teint à peu près comme le collodion, la laine et le coton manifestent des propriétés absolument différentes. Plongées dans une solution aqueuse de pinacyanol, les fibres de soie se teignent en bleu, celles de laine en violet, celles de coton en bleu violet. Avec le pinachrome, la soie se teint en bleu vert, la laine en rose vineux, le coton en violet.

Nos essais ont porté, en particulier, sur la laine et la soie, dont nous avons examiné, dans chaque cas, des échantillons de provenances diverses. Les textiles, sous forme de fils pesant 6 centigrammes environ, étaient placés dans des tubes contenant la solution aqueuse de matière colorante et laissés en contact avec celle-ci jusqu'à épuisement du bain. Voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus en opérant à froid :

Soie (sans apprêt, lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée chaude).
10 cc. pinachrome à 0,02 p. 1.000 : bleu foncé.
20 c. — + 8 cc. eau : bleu clair, tirant sur le vert.
10 cc. pinacyanol à 0,02 p. 1.000 : bleu foncé.
2 cc. — + 8 cc. eau : bleu clair, pur.

Laine (blanchie industriellement à l'acide sulfurique, traitée à plusieurs reprises au bain de savon, puis lavée à l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage présentât la conductivité même de l'eau distillée).
10 cc. pinachrome à 0,02 p. 1.000 : rose vineux.
2 cc. — + 8 cc. eau : rose vineux, très clair.
10 cc. pinacyanol à 0,02 p. 1.000 : violet foncé.
2 cc. — + 8 cc. eau : violet très clair.

Les divers échantillons de soie que nous avons étudiés n'ont offert aucune différence notable. En ce qui concerne plus particulièrement les laines, nous avons constaté que le traitement préalable du textile par les acides ou par les alcalis ne modifiait que dans une mesure restreinte la coloration de la fibre

I. Laine acide (Laine blanchie à l'acide sulfurique).
10 cc. pinachrome à 0,02 p. 1.000 : lilas.
10 cc. pinacyanol à 0,02 p. 1.000 : violet clair.

II. Laine basique (Laine I, traitée au savon, puis à la soude).
10 cc. pinachrome à 0.02 p. 1.000 : rose vineux.
10 cc. pinacyanol à 0,02 p. 1.000 : violet foncé.

III. Laine neutre (Laine I, traitée au savon, puis lavée à l'eau distillée).
10 cc. pinachrome à 0.02 p. 1.000 : rose vineux.
10 cc. pinacyanol à 0,02 p. 1.000 : violet foncé.

(1) Les matières colorantes que nous avons employées nous ont été obligeamment fournies par la maison Meister, Lucius Brüning, de Hœchst a. M.

Le traitement par les agents basiques détermine, lorsque la quantité d'alcali retenue par le textile est modérée, un renforcement de la teinte. Sous l'action des acides, au contraire, la coloration tend à s'éclaircir. L'addition des acides ou des alcalis au bain de teinture lui-même provoque des effets de même ordre. Quant à la soie, elle conserve sa nuance bleue caractéristique en présence des acides aussi bien que des bases. Bref, et c'est là le fait important, les solutions que nous avons envisagées confèrent, quelles que soient les conditions de l'opération, un ton rose ou violet à la laine, un ton bleu à la soie.

3. Les colorations que nous venons de décrire se manifestent toutes les fois que les opérations sont conduites à la température ordinaire. Le phénomène devient tout autre lorsque les fibres teintes sont exposées à l'action d'une température relativement élevée, ou que la teinture est effectuée à chaud.

Abandonnés à l'air libre, les échantillons de laine ou de soie conservent indéfiniment leur couleur propre. Placée dans un exsiccateur à 90°, la soie garde encore sa nuance originelle. La laine, en revanche, ne tarde pas à bleuir, et elle finit par acquérir un ton semblable à celui que la soie prend immédiatement. De même, si l'on plonge la laine dans un bain de teinture que l'on échauffe progressivement, on constate que la nuance de la fibre vire, avec celle du bain, pour une température bien déterminée.

Supposons, pour préciser, une solution aqueuse de pinacyanol dans laquelle baignent des fibres de laine. Le textile prend à froid, nous l'avons vu, une coloration violette. Il suffit d'échauffer le vase contenant la solution et la laine pour voir la nuance changer brusquement et passer au bleu pur. Par refroidissement, la couleur primitive reparaît. On obtient les mêmes résultats en plaçant les fibres teintes dans de l'eau pure que l'on porte ensuite à la température convenable. Pour le pinacyanol, comme pour le pinachrome, le point de virage est voisin de 50°.

Nous avons rappelé que les solutions alcooliques de pinachrome et de pinacyanol sont bleues. La laine plongée dans un bain alcoolique de teinture, acquiert une coloration bleu vert dans le premier cas, bleu pur dans le second. Mais, retirée du bain et laissée à l'air libre, elle prend bientôt une teinte rose ou violette, qui gagne rapidement en intensité. L'apparition de la couleur rose ou violette est liée sans doute à la présence, dans l'atmosphère, de vapeur d'eau. Aussi bien, l'effet ne se produit pas quand les échantillons sont placés, au sortir du bain alcoolique, dans l'exsiccateur à 90°. La laine conserve alors la nuance bleue qu'elle avait à l'origine.

4. L'interprétation des phénomènes que nous venons de relater est délicate. Sheppard a établi que les isocyanines donnent dans l'eau froide une solution nettement colloïdale et dans les liqueurs organiques (alcool, etc.) ainsi que dans l'eau chaude une solution proprement dite. Il admet, pour expliquer la teinte qu'offre le collodion retiré du bain aqueux de colorant, que la membrane joue, vis-à-vis de l'isocyanine, le rôle d'un solvant strict. En même temps qu'elle se fixe sur le collodion, la matière abandonnerait l'état colloïdal pour prendre celui d'une solution vraie. On pourrait supposer que la soie se comporte comme la membrane de collodion et que la couleur, adsorbée en tant que telle par la laine, se dissout dans la soie.

Il se peut aussi que les isocyanines affectent deux degrés d'hydratation, et que la combinaison relativement hydratée possède la coloration violette ou rose, tandis que la combinaison relativement anhydre est bleue. Les isocyanines seraient tout à fait comparables, dans ce cas, au bleu diamine, lequel, d'après Justin-Müller (*Rev. gén. Mat. col.* : 1903), est capable de former divers hydrates.

Quoi qu'il en soit de ce point, il demeure établi que certaines matières colorantes subissent, en présence de fibres aussi voisines à tant d'égards que celles de la laine et de la soie, des modifications entièrement différentes. C'est là un fait dont les théories de la teinture ne sauraient se dispenser de tenir compte, et qui mériterait d'être soumis à une investigation systématique. (*Rep. ind.*)

(Travail du laboratoire de chimie industrielle de l'Université de Lausanne.)

SUR L'ADSORPTION DE CERTAINES MATIÈRES COLORANTES (1)

Par M. LÉO VIGNON

J'ai étudié expérimentalement l'adsorption (2) de certaines matières colorantes artificielles, de constitution chimique connue. J'ai choisi celles

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1910, p. 781.

(2) Voir : Adsorption de la vapeur d'eau et de certains sels en solution aqueuse par le quartz. LYMAN J. BRIGGS, *Journal of physical Chemistry*, *Ithaca*, vol. 9, 1905, p. 617-640, et *Bull. Soc. Chim.*, 3e t. XXXVI, pp. 337, 1906.

dont j'avais déterminé antérieurement le pouvoir de diffusion et le transport électrique (*R. G. M. C.*, t. XIV, p. 169; 1910).

MATIÈRES COLORANTES EXPÉRIMENTÉES

Nitrées : acide picrique, jaune naphtol, jaune S.
Mono-azoïques : orangé II.

RÉSULTATS (AMIANTE)

NOMS des matières colorantes.	Concentration des solutions.	Volume des solutions colorées			Pourcentage de couleur		Poids de couleur adsorbée par 100 grammes d'amiante.
		versé sur le filtre V.	passé incolore Vi.	passé coloré après 24 heures Vc.	adsorbée.	restée en solution.	
A.	pour 1000.	cc.	cc.	cc.			gr.
Acide picrique	1	25	0	13,6	0	100	0
Jaune naphtol S	1	25	0	15,2	0	100	0
Jaune Martius	0,15	25	0	15	0	100	0
Fuchsine acide S.	1	25	0	13,3	0	100	0
Carmin d'indigo	1	25	0	14,3	0	100	0
B.							
Orangé II	1	25	2	12,5	58,6	41,4	0,73
Vert malachite	1	50	19,6	22,7	90,27	9,72	2,25
Fuchsine	1	25	7,5	7,7	98,66	1,34	1,23
Violet cristallisé	1	25	3,5	11	94,27	5,73	1,17
Vert méthyle	1	75	33,6	31,5	73,50	26,49	2,75
Rhodamine B.	1	25	0	13	85	15	1,06
Eosine.	1	25	0	12,5	10	90	0,12
Bleu méthylène.	1	50	18,9	26,6	70,06	29,93	1,75
Safranine G	1	50	12,7	18,1	94,03	5,96	2,35
C.							
Rouge Congo.	1	25	2,5	9,7	76,13	23,87	0,96
Noir diamine BH.	1	25	3,3	11,5	47,92	52,08	0,59
Bleu diamine 3 R	1	25	2	11,7	44,48	55,52	0,55
Rouge de Saint-Denis.	1	25	3	11,6	99,43	0,57	1,24
Vert diamine.	1	25	5,5	9,6	85,38	14,62	1,06
Bleu de diphénylamine.	1	25	0	13,3	87,50	12,5	1,09
Bleu alcalin 3 B	0,9	25	1,2	14,6	72,62	27,38	0,81
Bleu alcalin 6 B.	0,785	25	5	13	80,81	19,19	0,79

RÉSULTATS (SABLE)

NOMS des matières colorantes.	Concentration des solutions.	Volume des solutions colorées			Pourcentage de couleur		Poids de couleur adsorbée par 100 grammes d'amiante.
		versé sur le filtre V.	passé incolore Vi.	passé coloré après 24 heures Vc.	adsorbée.	restée en solution.	
A.	pour 1000.	cc.	cc.	cc.			gr.
Acide picrique	1	25	0	10,1	0	100	0
Jaune naphtol S	1	25	0	14,8	0	100	0
Jaune Martius	0,15	25	0	13,7	0	100	0
Fuchsine acide S.	1	25	0	13,9	0	100	0
Carmin d'indigo	1	25	0	13,6	0	100	0
B.							
Orangé II	1	25	0	14,1	45	55	0,04
Vert malachite	1	55	41,9	7,8	99,85	0,15	0,21
Fuchsine	1	25	4,8	8,5	99,05	0,95	0,10
Violet cristallisé	1	30	17,6	6,6	95,9	4,1	0,11
Vert méthyle	1	75	56	8,8	98,48	1,52	0,29
Rhodamine B	1	25	2,5	14,4	23,5	76,5	0,02
Eosine.	1	25	0	15,1	0	100	0
Bleu méthylène	1	45	25,5	16,1	87	13.	0,15
Safranine G.	1	50	29,1	12,2	86,14	19,85	0,16
C.							
Rouge Congo	1	25	2,9	12,7	64,64	35,36	0,06
Noir diamine BH.	1	25	1,4	14	32,04	67,96	0,03
Bleu diamine 3 R	1	25	1,6	13,4	20,44	79,56	0,02
Rouge de Saint-Denis.	1	25	1,8	12,2	30,4	69,6	0,03
Vert diamine	1	25	1,6	11,3	29,5	70,5	0,03
Bleu de diphénylamine.	1	25	0,5	15,9	70,6	29,4	0,07
Bleu alcalin 3 B	0,9	25	0	18,2	0	100	0
Bleu alcalin 6 B	0,785	25	1,9	13	40,87	59,13	0,03

Disazoïques : rouge congo, noir diamine BH, bleu diamine 3 R.

Trisazoïques : rouge de Saint-Denis, vert diamine.

Dérivées du di et du triphénylméthane : vert malachite, fuchsine, violet cristallisé, fuchsine S, bleu de diphénylamine, vert méthyle, bleus alcalins 3 B et 6 B.

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ OU DE L'ALCALINITÉ DES SOLUTIONS

NOMS des matières colorantes.	Concentration des solutions.	Volume des solutions colorées			Pourcentage de couleur		Poids de couleur adsorbée par 100 grammes d'amiante.
		versé sur le filtre V.	passé incolore Vi.	passé coloré après 24 heures Vc.	adsorbée.	restée en solution.	
	pour 1000.	cc	cc.	cc.			gr.
Rouge Congo en solution neutre.	1	25	2,5	9,7	76,13	23,87	0,96
Rouge Congo acidifié à 1 p. 10000 SO^4H^2. . .	1	25	3	9,7	80,25	19,75	1
Rouge Congo alcalinisé à 1 p. 10000 NaOH. .	1	25	0	11,3	50	50	0,62
Fuchsine en solution neutre	1	25	7,5	7,7	98,66	1,34	1,23
Fuchsine acidifiée à 1 p. 10000.	1	50	26,6	11,5	79,40	20,59	1,98
Fuchsine alcalinisée à 1 p. 10000	1	25	8,4	10,2	97,4	2,6	1,21
Acide picrique en solution neutre.	1	25	0	14,9	0	100	0
Acide picrique acidifié à 1 p. 10000.	1	26	0	14,2	0	100	0
Acide picrique alcalinisé à 1 p. 10000	1	25	0	14,6	0	100	0
Rhodamine B en solution neutre.	1	25	0	13	85	15	1,06
Rhodamine B acidifiée à 1 p. 10000.	1	25	10	5,8	98,96	1,04	1,23
Rhodamine B alcalinisée à 1 p. 10000. . . .	1	25	0	14,1	75	25	0,93

INFLUENCE DE L'AGE DES SOLUTIONS (BLEU ALCALIN 3B SUR 2 GR. D'AMIANTE)

DATE de la préparation des solutions.	Concentration des solutions	Volume de la solution colorée			Pourcentage de couleur		Poids de couleur adsorbée par 100 grammes d'amiante.
		versé sur le filtre V.	passé incolore Vi.	passé coloré après 24 heures Vc.	adsorbée.	restée en solution.	
	pour 1000.	cc.	cc.	cc.			gr.
18 février 1910.	0,9	25	0	14	68	32	0,76
22 juin 1910.	0,9	25	0	14	36	64	0,76

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE PRÉPARATION DES SOLUTIONS

NOMS des matières colorantes (ajoutées sur 2 grammes d'amiante).	Concentration des solutions.	Volume de la solution colorée			Pourcentage de couleur		Poids de couleur adsorbée par 100 grammes d'amiante.
		versé sur le filtre V.	passé incolore Vi.	passé coloré après 24 heures Vc.	adsorbée.	restée en solution.	
	pour 1000.	cc.	cc.	cc.			gr.
Fuchsine dissoute à froid (température ordinaire .	0,5	75	14	50,6	95,65	4,34	1,79
Fuchsine dissoute à chaud (vers 100°)	0,5	100	44,2	45,8	76,564	23,436	1,81

Pyroniques : rhodamine, éosine.
Thiaziniques : bleu méthylène.
Safraniques : safranine G.

Les matières colorantes, dissoutes dans la proportion de 1 gramme dans un litre d'eau distillée, ont été mises en contact, par simple passage

(2 minutes environ) à la température ordinaire, avec deux matières adsorbantes choisies pour leur état de division et leur inertie chimique :

1° *L'amiante* en fibres, ouverte et effilochée, en filaments de 6 à 7 millimètres ;

2° *Le sable* du Rhône (renfermant 63 p. 100 insoluble dans les acides, 27 p. 100 soluble), passant au tamis 60 (nombre de trous contenus dans 27 mm. 75), retenu par le tamis 120.

Appareil : Tube vertical, en verre, de 1 centimètre de diamètre intérieur, 35 centimètres de longueur, effilé à l'extrémité inférieure; la matière adsorbante était uniformément répartie dans le tube, où elle occupait une hauteur de 20 centimètres; un petit cône de papier, de poids uniforme, la maintenait à la partie inférieure.

Méthode employée : On versait peu à peu, au moyen d'une burette graduée, la solution aqueuse de matière colorante, à la température ordinaire, sur la matière adsorbante disposée dans le tube : au bout de 2 minutes en moyenne, la solution colorée s'écoule et on la recueille ; j'ai observé, suivant les matières colorantes, que la coloration du liquide égoutté était non modifiée, diminuée ou détruite ; j'ai continué l'addition jusqu'à ce que le liquide recueilli après passage sur la matière adsorbante soit assez coloré pour permettre le dosage de la matière colorante, par comparaison colorimétrique avec la solution initiale (25 centimètres cubes après coloration de la totalité de la matière adsorbante).

Pour chaque expérience on a noté :

V. Volume de solution colorée versée sur la matière adsorbante;

Vi. Volume de solution ayant passé incolore;

Vc. Volume de solution ayant passé colorée, recueillie après 24 heures.

La matière colorante dosée en Vc a été rapportée au volume V-Vi pour tenir compte du liquide retenu par la matière adsorbante.

Avec ces éléments j'ai déterminé, pour chaque matière colorante, la proportion adsorbée par 100 grammes de chaque matière adsorbante.

Voici les résultats obtenus :

ADSORPTION DE DIFFÉRENTES MATIÈRES COLORANTES

Par l'amiante (2 grammes) et par le sable (25 grammes), formant dans un tube de 1 centimètre de diamètre une colonne de 20 centimètres de hauteur.

Ces nombres n'ont pas de valeur absolue et ne sont qu'approximatifs; ils varient en effet suivant certaines influences, qui sont : la durée de la température du contact, l'âge des solutions, la température de préparation des solutions, la présence d'une trace de matière acide ou basique, le tassement irrégulier, malgré les précautions prises, des matières adsorbantes, etc.

Les nombres suivants indiquent l'influence de ces différentes actions :

INFLUENCE DU TEMPS

(50 cc. de solution de rhodamine à 1 p. 1000 à la température ordinaire sur 2 gr. d'amiante, et 25 gr. de sable.)

Durée de contact.	AMIANTE		SABLE	
	Pourcentage adsorbé.	Pourcentage resté en solution.	Pourcentage adsorbé.	Pourcentage resté en solution.
1 heure. . . .	41,34	58,66	12	88
10 heures. . .	45	55	15,68	84,32
24 — . . .	48,68	51,32	19,334	80,66
48 — . . .	56	44	26,68	73,32
72 — . . .	56	44	26,68	73,32
» — . . .	»	»	»	»
» — . . .	»	»	»	»

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

(50 cc. de matières colorantes à 1 p. 1000 sur 2 gr. d'amiante.)

Noms des matières colorantes.	Température	Pourcentage de matière colorante.	
		adsorbé.	resté en solution
Rhodamine B.	24°	52	48
	50	36	64
	90	28	72
Fuchsine.	25°	60	40
	50	68	32
	90	82	18

COMPARAISON DE L'ADSORPTION ET DE LA DIFFUSION

En comparant, pour chaque matière colorante, l'adsorption et le pouvoir de diffusion (*R.G.M.C.*, p. 169, 1910), on trouve que :

1° Certaines matières colorantes (groupe A) sont diffusibles et non adsorbables ;

2° D'autres (groupe B) sont diffusibles et adsorbables ;

3° Les matières colorantes du groupe C ne se diffusent pas et sont adsorbées.

Il n'y a pas, en somme, de rapport constant entre le pouvoir diffusif et l'adsorption.

CONCLUSION

Les résultats constatés démontrent, en outre, que l'adsorption se manifeste aussi bien avec les matières colorantes en *fausse solution* (rouge Congo, etc.) que dans les matières colorantes paraissant *réellement dissoutes*, l'état de la solution étant dénommé d'après les résultats de la diffusion.

Mais il faut observer que les membranes de diffusion doivent être considérées comme des tamis pouvant laisser passer des granules très petits de substance non réellement dissoute. Les matières colorantes du groupe B seraient donc, elles aussi, d'après leur adsorption, en solution colloïdale : leurs granules seraient plus petits et plus adsorbables, par suite, que ceux du groupe C.

Seules, les matières colorantes du groupe A (acide picrique, etc.) seraient réellement dissoutes.

L'adsorption, manifestée par l'influence de surfaces à peu près chimiquement inertes (amiante, sable de rivière), sur les solutions aqueuses des matières colorantes considérées, ne serait qu'un cas particulier de l'attraction moléculaire.

LES ÉPAISSISSANTS AU POINT DE VUE COLLOÏDAL

Par Ed. JUSTIN-MUELLER (1).

Les épaississants employés dans l'impression des tissus peuvent être considérés, physiquement, comme des « pseudo » soit « fausses » solutions : au point de vue « colloïdo-chimique », elles sont à considérer comme des solutions colloïdales.

Les deux manières de voir sont soutenables ; ceci d'autant plus que beaucoup de chimistes s'occupant de colloïdes ont maintenu le terme « fausses solutions ».

Une solution, c'est-à-dire une solution véritable, est celle dont la matière dissoute cristallise ou celle qui reste constamment homogène.

Les solutions qui ne restent pas homogènes, soit qui sont dès le début hétérogènes, ou qui gélatinisent à une certaine concentration ou encore se déposent en matière solide, sont considérées, d'une part, comme solutions colloïdales, d'autre part comme fausses solutions. Les solutions de cette catégorie ne peuvent toutefois pas être traitées toutes de la même façon, vu qu'elles forment des divisions de caractère absolument distinct. Les solutions colloïdales proprement dites sont, d'après ma manière de voir, absolument différentes des pseudo ou fausses solutions.

Comme solutions colloïdales sont à considérer toutes celles dont la matière dissoute ou partiellement en gelée est « colloïdalement active ». Je désigne comme matière à « activité colloïdale » des corps qui ne sont pas insensibles à certains réactifs, en particulier à l'humidité, soit à la chaleur humide, qui, au contact de ces agents, se gonflent plus ou moins ; qui par une action plus longue et plus énergique deviennent gélatineux, soit entrent en solution sans subir aucune transformation chimique.

La désignation de « fausse solution » ou « pseudosol » ne doit s'appliquer qu'à des solutions apparentes de corps solides émulsionnés ou en suspension. Citons des corps gras émulsionnés : des hydroxydes métalliques, des couleurs minérales finement divisées, etc.

Les matières employées pour la préparation des épaississants gonflent facilement par l'humidité et la chaleur, elles sont par conséquent « colloïdalement actives » et par suite les solutions ou épaississants obtenus sont à considérer comme « solutions colloïdales ».

Ces solutions, c'est-à-dire les solutions colloïdales, sont, d'autre part, à diviser en plusieurs catégories, à savoir, en solutions homogènes, hétérogènes et micellaires. Les *solutions colloïdales homogènes* sont celles qui ne forment, techniquement, qu'une phase; dont l'homogénéité est constante et qui dans un état de division suffisant filtrent, c'est-à-dire traversent du papier à filtrer (Berzélius) sans laisser de dépôt. Les solutions de gomme et particulièrement celles de gomme arabique et des bonnes qualités de gomme sénégale font partie de cette catégorie. Il est à remarquer que seules les plus belles sortes donnent des solutions absolument homogènes. J'ai eu en mains des qualités qui, au point de vue marchand, étaient considérées comme bonnes, mais dont les solutions laissaient à désirer comme homogénéité. Elles étaient troubles, et cela d'autant plus qu'elles étaient plus diluées, elles paraissaient plutôt être hétérogènes, laissaient du dépôt dans le filtre et le filtrat n'était pas complètement transparent, par conséquent pas absolument homogène. Le dépôt laissé dans le filtre provient d'impuretés, la présence de ces dernières empêche également l'homogénéité parfaite des solutions. Techniquement l'homogénéité parfaite ou absolue se voit à la clarté, à la transparence des solutions suffisamment diluées et à la façon dont elles filtrent : elles ne doivent pas, comme déjà indiqué plus haut, laisser de dépôt.

Scientifiquement on emploie, pour déterminer l'homogénéité, des appareils spéciaux, tel que l'ultramicroscope, que le praticien n'a toutefois, dans la plupart des cas, pas à sa disposition, il est obligé de se tirer d'affaire avec des méthodes plus à sa portée.

Les *solutions colloïdales hétérogènes* forment deux ou plusieurs phases, c'est-à-dire qu'elles se composent simultanément d'une solution « sol » et d'une partie gélatineuse « gel » ; en outre elles contiennent parfois du liquide non combiné. L'état de ces solutions peut être réversible, c'est-à-dire elles peuvent, selon les conditions sous lesquelles elles se trouvent, aller d'un état dans l'autre, d'hétérogène devenir homogène et inversement, ou il est irréversible. Certains épaississants forment, pour ainsi dire, un intermédiaire entre les solutions colloïdales homogènes et hétérogènes : ce sont en première ligne les solutions des amidons grillés foncés et des léiogommes. Leurs solutions suffisamment diluées sont claires et transparentes, elles se filtrent et se conservent assez bien. Après un certain temps et selon la qualité des produits employés, la solution se trouble, elle devient hétérogène. Certains amidons grillés, toutefois, laissent à désirer, ils contiennent des impuretés, etc., qui compromettent la filtration et font paraître les solutions hétérogènes. Les impuretés en question apparaissent pendant l'impression, en provoquant les défauts connus.

Les amidons grillés, les léiogommes, ainsi que le Britishgum, donnent, en présence de soude caustique, des solutions colloïdales parfaitement homogènes.

Les solutions de Britishgum, sans addition de soude caustique, sont homogènes à la température de l'ébullition, mais, dès que cette température s'abaisse un peu, elles se troublent et deviennent

(1) Conférence faite, le 27 mai 1910, au Congrès des chimistes-coloristes à Francfort-sur-le-Mein.

hétérogènes. A ces épaississants nous ne pouvons en général pas leur donner une attribution bien définie, vu que la qualité et la pureté des produits employés jouent un très grand rôle.

Les épaississants dont nous venons de parler sont réversibles, c'est-à-dire qu'ils peuvent être ramenés de l'état hétérogèneà l'état homogène, en élevant la température à l'ébullition.

Comme type du système *hétérogène* nous pouvons citer l'épaississant à la gomme adragante (le mucilage d'adragante). La solution colloïdale de gomme adragante, obtenue par une cuisson prolongée (24 heures), n'est jamais homogène, même à l'état le plus dilué. Dans cet état on s'aperçoit distinctement qu'elle forme deux phases qui, du reste, peuvent facilement être séparées en filtrant à travers un papier-filtre. A cet effet on prend un épaississant à 10 p. 100 d'adragante de qualité moyenne obtenu par une cuisson de 24 heures.

Le filtrat est une solution de gomme très claire, parfaitement homogène : dans le filtre il reste une matière gélatineuse (visqueuse). Cette constatation nous démontre que la valeur de l'épaississant à l'adragante est à attribuer à la phase homogène, que, d'autre part, les inconvénients que présente parfois cet épaississant, tel que l'encrassement de la gravure des rouleaux d'impression, sont à attribuer à la partie visqueuse. Comme *solutions micellaires*, sont à considérer les solutions colloïdales qui ne filtrent pas, par conséquent aussi les parties des solutions hétérogènes qui restent dans le filtre, telles que la partie visqueuse de la gomme adragante.

L'épaississant à l'amidon, l'empois d'amidon, peut être pris comme type des solutions micellaires. En préparant des épaississants très faibles d'amidon, par exemple 1 p. 100 d'amidon de froment, on obtient à l'ébullition une solution très limpide, paraissant être homogène ; à la température de l'ébullition elle passe à travers le filtre. Par contre, dès que la température s'abaisse un peu, la solution se trouble et ne traverse plus le filtre. La solution qui à l'ébullition se trouvait à l'état homogène, passe, dès qu'elle se trouble, à l'état micellaire. Les micelles, petites particules qui se trouvent à l'état de « gel », sont très divisées dans le solvant, elles paraissent former un ensemble parfait et, par leur grand état de division, elles empêchent, même fraîchement préparées, les solutions très diluées de filtrer.

Une solution micellaire, prise de très près, est hétérogène; toutefois comme épaississant, au point de vue impression, on peut admettre qu'elle est homogène. En effet dans les épaississants à l'amidon, convenablement et fraîchement préparés, les micelles ne se séparent pas de l'eau. Ce n'est qu'au bout d'un certain temps ou par suite de mauvaise préparation de l'épaississant qu'une certaine partie du solvant se sépare. L'ensemble peut alors être considéré comme formant trois phases : « de l'eau colloïdalement combinée, des micelles, et de l'eau non combinée ». Pour éviter que l'épaississant à l'amidon prenne cet état triphasique, on y ajoute des produits ayant un pouvoir liant, c'est-à-dire susceptibles de lier le liquide qui pourrait se séparer. A citer à cet effet la gomme adragante, dont la phase homogène constitue l'élément liant : l'amidon grillé, qui donne une solution homogène ou partiellement homogène qui lie l'eau devenant libre. — Les solutions micellaires absorbent facilement certains corps étrangers, tels que les corps gras, ce qui pour une couleur d'impression a parfois son importance.

Dans les épaississants acides d'amidon, l'acide acétique agit en premier lieu en provoquant l'activité colloïdale ; à l'ébullition, cet acide facilite la division des micelles ; par l'ébullition prolongée une petite partie d'amidon peut être transformée en des produits plus solubles, plus homogènes.

Nous pouvons, pour conclure, diviser les épaississants en trois catégories :

1° En épaississants homogènes ;

2° En épaississants hétérogènes ;

3° En épaississants micellaires.

Font partie de la première catégorie, les épaississants de gommes solubles, soit les solutions de gommes dissoutes. Ces épaississants s'impriment bien, sans encrasser la gravure, ils pénètrent facilement et, étant complètement solubles, se lavent admirablement.

Dans la seconde catégorie nous avons particulièrement l'épaississant à la gomme adragante. Par suite de sa partie homogène, cet épaississant traverse bien, pas si bien que ceux de la première catégorie, ce qui résulte de sa partie micellaire partiellement retenue à la surface du tissu ; cette même partie micellaire, en outre, empêche qu'il se lave aussi facilement que les premiers.

Dans la troisième catégorie, nous avons les épaississants à l'amidon. Par leur état micellaire ces épaississants restent davantage à la surface des tissus que les autres, ce qui fait paraître les impressions plus intenses. En effet le colorant, mordant et autre, mélangé à la solution micellaire, reste également à la surface. Les micelles étant très peu labiles, surtout après avoir été séchées, les épaississants micellaires se lavent plus difficilement que les autres.

Les épaississants d'amidons grillés, de léiogommes, Britishgum, etc., se trouvent, selon la qualité des produits employés, intermédiaires entre la première et la seconde catégorie ou entre celle-ci et la troisième.

Nous ne considérons pas le sujet comme épuisé et espérons simplement avoir contribué à l'étude des épaississants des couleurs d'impression.

Paris, mai 1910.

NOUVELLES COULEURS SOLIDES PAR OXYDATION, ENGENDRÉES SUR LA FIBRE (1)

Par M. Henri SCHMID.

En 1905 (2) j'ai étudié le *brun paramine* qui, pour lui seul, montre un reflet rougeâtre et tire sur le puce.

Le *brun fuscamine*, que j'ai étudié l'année passée 3), de fabrication et de nature analogues, présente, par contre, des teintes franchement jaunâtres.

Il restait à établir des couleurs intermédiaires répondant par leur nuance à tous les goûts.

Ce problème paraissait, à priori, se laisser résoudre par l'oxydation sur la fibre de mélanges de paramine et de fuscamine ou, plus généralement exprimé, de mélanges d'une diamine avec des monamines, en particulier des oxyamines composées aminophénols). Les couleurs seraient à composer des bases libres solubles, de sels d'ammoniaque, chlorate et vanadium.

On arrive, en effet, par ce moyen à une série de couleurs nouvelles, dont une partie était particulièrement intéressante par leur nuance spéciale, à laquelle on ne pouvait guère s'attendre d'avance.

Ainsi, tandis que le 1,2 métaaminophénol (fuscamine *G*) seul, soumis à l'oxydation sur tissu, donne des couleurs beaucoup plus claires que la paramine au même titre, il suffit de l'addition d'une petite quantité de cette dernière au premier, quantité qui pour elle seule ne produirait qu'une teinte brune violacée claire insignifiante, pour engendrer au vaporisage des bruns *olives* corsés. L'oxydation paraît s'effectuer avec beaucoup plus d'énergie qu'avec la fuscamine seule, et les teintes en sortant ne peuvent guère être considérées comme de simples mélanges, semblables à une superposition des deux couleurs provenant des deux bases génératrices, mais semblent être dues à de nouveaux composés autrement colorés. Il ne serait pas impossible qu'il s'établit une réaction dans le genre de celle de l'indamine entre la di- et la monamine soumises à l'oxydation.

En additionnant la paramine d'une quantité minime de fuscamine, on arrive à enlever au brun paramine son reflet rouge et on réalise des nuances ressemblant à celles du *bistre de manganèse*, qui tirent au bronze si l'on pousse plus loin la dose de fuscamine. Selon les proportions réciproques de deux bases, on a donc en main la possibilité de nuancer le brun paramine à des degrés très distants. D'autres nuances précieuses se laissent, en outre, engendrer sur la fibre, en faisant intervenir, à côté de la paramine et de la fuscamine ou des deux, les deux autres aminophénols, en particulier l'orthoaminophénol.

Le tableau suivant indique les proportions pour l'obtention d'une gamme variée de nuances brunes :

	Brun param. clair	Brun param. moyen	Brun param. foncé	Brun moins rouge	Bistre	Bronze	Bronze	Brun olive	Brun olive
Paramine extra . .	12	15	20	12	10	6	5	5	5
Fuscamine *G* . .		—	—		4	5	10	15	20
Chlorate de soude .	16	20	20	20	20	20	20	20	20
Chlorydrate d'ammoniaque. . . .	16	20	20	20	20	20	20	20	20
Vanadate d'ammonium 1 : 1000 . .	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Litres. . .	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Foularder, vaporiser 5 à 10 minutes, laver.

N.-B. On introduit ordinairement encore 1 gramme de rongalite *C* par litre de bain et quelquefois 30 à 40 centimètres cubes de solution d'émétique par litre (40 grammes émétique, 620 eau et 340 glycérine dans l'intérêt de la conservation du bain et des pièces foulardées.

Tous ces bruns composés se laissent réserver en blanc et en couleur par les mêmes couleurs qui servent à réserver les bruns paramine et fuscamine simples.

A la place du vanadium, on peut également faire intervenir les prussiates alcalins dans la réaction et on peut composer les couleurs susdites de paramine libre, fuscamine libre, chlorure d'ammonium, chlorate de soude et ferrocyanure de potassium. Dans ces conditions, c'est-à-dire en l'absence de tout acide, la paramine ne peut former de sel insoluble avec l'acide ferrocyanhydrique. La réaction ne s'établit que sur la fibre, au vaporisage. La qualité du brun, obtenu par ce moyen, est la même que de celui au vanadium : les tons en sont seulement un peu plus nourris et plus violacés, mais peuvent être ramenés par le savonnage à la nuance du brun ordinaire. Les bains, grâce au prussiate, se conservent mieux qu'au vanadium, et les pièces foulardées restent plus blanches et se colorent moins dans la hot-flue. A cause de cette plus grande stabilité des couleurs brunes au prussiate, on peut même les sécher, étant foulardées, sur tambour, au lieu d'employer la hot-flue : le fond reste assez intact pour donner, après l'impression de la réserve, un blanc parfait par vaporisage. L'économie de vapeur et l'augmentation de la production qui résultent de ce mode de séchage, seront surtout appréciées dans la fabrication de l'article gratté ou d'autres marchandises lourdes.

Nous donnons quelques exemples de couleurs composées d'amine libre, de chlorate, sel ammoniac et prussiate :

	Brun paramine	Olive verdâtre foncé	Noir paramine	Noir paramine
Paramine extra . .	12-15	5	25-30	25
Fuscamine *G* . . .	—	15-20	—	5
Chlorate de soude .	20	20	30-35	35
Sel ammoniac. . .	20	20	30-35	35
Prussiate jaune . .	5-20	10	35-40	40
Litres. . .	1	1	1	1

Foularder, vaporiser 10 minutes, laver et savonner.

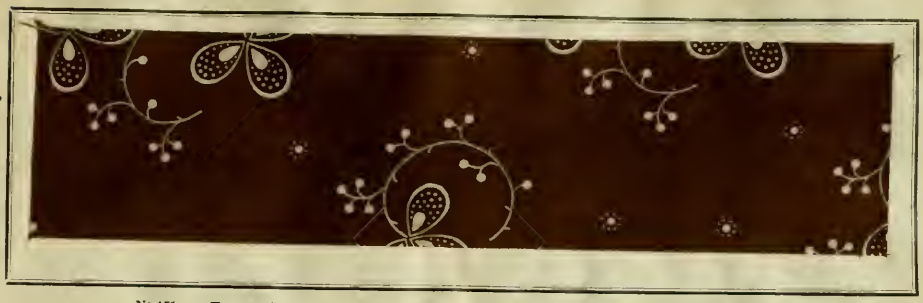
J'attire l'attention sur le noir qu'on réalise avec la paramine, en forçant la dose de la base et des autres ingrédients, et que je dénommerais *noir paramine*. Le ton brun très foncé que montre le produit d'oxydation d'une couleur très concentrée de paraphénylénediamine, s'y trouve complété en noir par le bleu de Prusse formé simultanément. Nous laissons ouverte la question d'établir s'il y a simple mélange de brun et de bleu, ou s'il y a formation d'une combinaison métal-organique entre les deux. Le nouveau noir est très nourri, facile à réserver en blanc et multicolore, et offre sur le noir d'aniline l'avantage d'être *absolument inverdissable* et de ne pas affaiblir la fibre. Cela s'explique par le fait qu'il prend naissance dans un milieu neutre ou plutôt alcalin, et qu'il n'y a pas de production d'acide minéral libre dans la réaction, comme dans la formation du noir d'aniline. Le noir paramine résiste à un savonnage modéré ; un traitement alcalin énergique le fait virer au brun foncé presque noir.

La métaphénylénediamine et la métatoluylènedia-

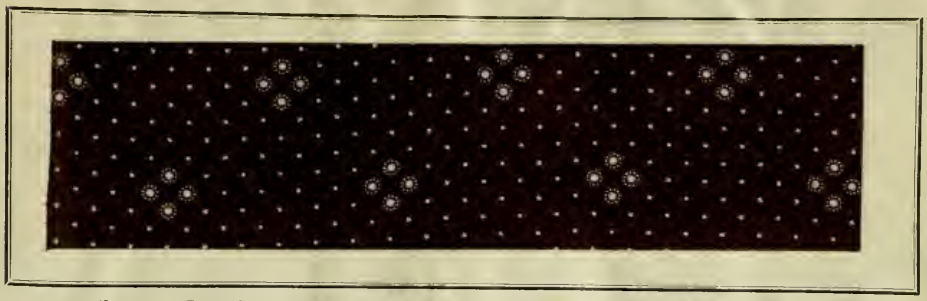
1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1910, p. 127.

2) *Bull. de Mulhouse*, 1905, p. 404 et *R. G. M. C.*, 1906, p. 1476.

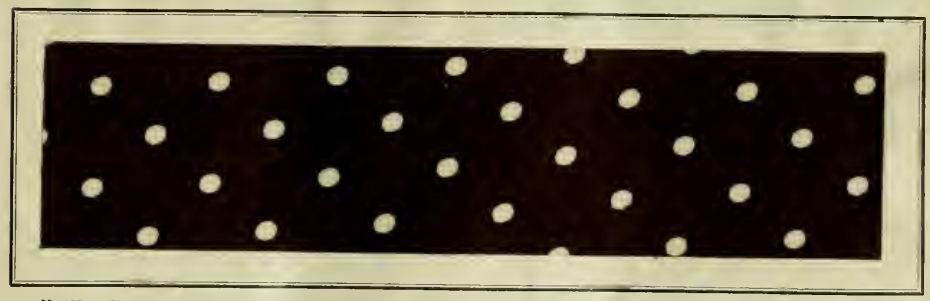
3) *Bull. loc. cit.*, 1909, p. 286 et *R. G. M. C.*, 1909, p. 91, et 1910, p. 155.



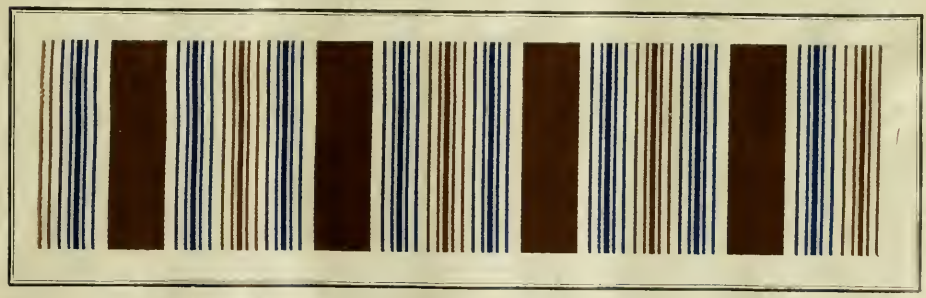
N° 175. — **Fuscamine G** (20 gr. par litre de couleur de placage ; réserve en blanc). (*Badische*).



N° 176. — **Paramine extra** (20 gr. par litre de couleur de placage, rongé à la rongealite). (*Badische*).



N° 177. — **Fuscamine G** (10 gr. 5) et **paramine extra** (7 gr. par litre de couleur de placage, rongé à la rongealite). (*Badische*).



N° 178. — **Paramine extra** et **fuscamine G** (4 gr.). **Paramine extra** 11 gr.). **Bleu d'alizarine S** poudre (60 gr.) par litre de couleur d'impression. (*Badische*).

mine se comportent d'une manière analogue à la paramine et donnent, dans les mêmes conditions, des noirs semblables.

Une autre couleur remarquable du tableau, page 256, est l'*olive verdâtre* foncé, dérivé de la fuscamine, additionnée de peu de paramine, par l'oxydation avec chlorate et prussiate ; c'est la première fois qu'on produit ainsi sur la fibre des olives qui se laissent enluminer à la manière du noir Prud'homme, et il n'est pas exclu qu'un pareil article s'ajoute, un moment donné, à ce dernier, pour robe ordinaire et pour gratté.

Enfin, en terminant, insistons encore sur les couleurs *bistres*, produits d'oxydation d'un mélange de paramine et de fuscamine, dans lequel la paramine prédomine. Ces couleurs qui reproduisent parfaitement l'effet du bistre de manganèse, permettent de faire revivre ce genre quelque peu délaissé aujourd'hui, mais très cultivé dans le temps. Le bistre, imité avec les bases aromatiques, est plus simple comme fabrication et inaltérable aux acides et agents réducteurs, tout en se laissant enluminer aussi facilement que l'ancienne couleur minérale.

Brun paramine nuancé à la fuscamine.

17,6 gr. paramine extra (B. A. S. F.),
2,2 » fuscamine *G* (B. A. S. F.),
1,5 » rongalite *C*,
20 » sel ammoniac,
20 » chlorate de soude,
20 cc. vanadate d'ammoniaque — 1 gr. / 1 lit.
1 litre

Bistre à base de paramine et fuscamine.

10,5 gr. paramine extra (B. A. S. F.),
7 » fuscamine *G* (B. A. S. F.),
1,5 » rongalite *C*,
20 » sel ammoniac,
20 » chlorate de soude,
20 cc. vanadate d'ammoniaque — 1 gr. / 1 lit.
1 litre.

Bistre à la paramine et fuscamine appliqué en impression (satin mercerisé (1).

Couleur d'impression.

11 gr. paramine extra (B. A. S. F.),
4 » fuscamine *G* (B. A. S. F.),
20 » chlorate de soude,
20 » sel ammoniac,
1 » rongalite *C*,
épaissi à l'amidon-adragante,
1 kilo de couleur. Avant l'emploi :
15 cc. solution de vanadate d'ammoniaque — 1 gr. / 1 lit.

NOUVELLES COULEURS

Bleu indanthrène 3 G pate. (*Badische Aniline und Sodafabrik.*)

Cette nouvelle marque fournit des tons plus verdâtres et plus purs que le *bleu indanthrène GCD*, elle est encore plus soluble et convient très bien pour la teinture en bain froid ; la nuance est plus foncée. En teignant à 60° C., les deux colorant ont la même force.

La résistance à la lumière et au potting est excellente ; la résistance au lavage, au soufre, au foulon, aux acides, aux alcalis est bonne ; par le chlore la nuance vire au vert mais revient par un passage en hydrosulfite. La résistance à la surteinte n'est pas satisfaisante.

Pour teindre 10 kilogrammes de coton, on prend 200 litres d'eau et ajoute :

Teinture à :	2 1/2 p. 100	10 p. 100	20 p. 100.
Bleu indanthrène 3 G	25 gr. (25 gr.)	100 gr. (80 gr.)	200 gr. (140 gr.).
Lessive de soude à 40° B	2 lit. 5 (0,400)	2 lit. 5 (0 l. 400)	2 lit. 5 (0 l. 400).
Hydrosulfite poudre B. A. S. F. .	225 gr.	280 gr. (240 gr.)	500 gr. (450 gr).

La lessive est ajoutée au bain et on chauffe à 60° C.

On enlève l'écume calcaire qui pourrait se former à la surface du bain, puis ajoute lentement l'hydrosulfite, en en saupoudrant le bain.

Finalement ajouter, à travers un tamis, le colorant délayé dans 5 à 10 fois son poids d'eau chaude ; brasser faiblement jusqu'à complète dissolution qui, se reconnaît à la couleur bleu foncé du bain.

Pour nuances tout à fait claires et en cas d'unisson difficile, il est préférable d'opérer quelque temps à une température plus basse. A cet effet on ne remplit la cuve qu'à moitié d'eau, puis dissout le colorant comme ci-dessus et complète ensuite le volume du bain avec de l'eau froide pour ramener la température à environ 30-40° C.

Entrer le fil bien mouillé au préalable, puis essoré ou tordu, manœuvrer environ trois quarts d'heure à une heure, lever, laisser égoutter rapidement et rincer à fond ; à la première eau de rinçage, ajouter 10 grammes d'hydrosulfite concentré B. A. S. F. poudre, par 100 litres d'eau.

Ensuite, pour éliminer plus rapidement la lessive caustique, passer en acide, à froid (0,1 à 0,2 litre acide sulfurique 66° B. par 100 litres d'eau), puis rincer à fond.

Finalement savonner bouillant, pendant une demi-heure.

Brun nitramine R. (*Badische Anilin- und Sodafabrik.*)

Le *brun nitramine R* est recommandé pour la teinture du coton, que l'on traite ensuite avec la diazoparanitraniline ; en teinture directe, il n'a pas d'intérêt. La nuance obtenue est rougeâtre, elle est facilement rongée en blanc par la rongealite ; la solidité à la lumière est assez bonne. L'unisson, la solidité aux alcalis et aux acides, au lavage et au repassage sont satisfaisants.

(1) Le bleu est à base de bleu d'alizarine S.

La teinture s'effectue à la manière habituelle des colorants substantifs.

Vert méthylène B. (*Badische Anilin- und Sodafabrik.*)

C'est un colorant substantif ayant à peu près les propriétés du *bleu méthylène*. Il s'emploie sur coton mordancé au tannin et au sel d'antimoine. La solidité des teintures au lavage, à la surteinte et au chlore est modérée ; avec les autres agents chimiques ou physiques, elle est satisfaisante.

Écarlate d'indanthrène G pate. (*Badische Anilin- und Sodafabrik.*)

Ce nouveau produit homogène, de la série des *indanthrènes*, présente un ton vif doué d'une grande solidité. La nuance est plus jaunâtre et en même temps plus vive que celle du *rouge indanthrène G*. (Voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 233.)

Pour teindre, il faut employer l'hydrosulfite ; ni la dextrine, ou la glucose ou le sulfure ne conviennent ; il faut en outre corriger soigneusement l'eau, le colorant étant très sensible à la chaux. Si la résistance des teintures au lavage, au foulon, au potting, au chlore, à la surteinte est très bonne, celle aux acides et alcalis est seulement bonne, et au débouillissage la nuance perd beaucoup et est inférieure en cela à celle du *rouge indanthrène G*.

Pour teindre, on prendra, par 100 kilogrammes de coton, 2.200 litres de bain et :

Écarlate indanthrène G pâte	2 1/2 p. 100	10 p. 100	30 p. 100
Lessive caustique 40° B	26 l. (4 l. 1/2)	26 l. (4 l. 1/2)	26 l. (4 l. 1/2)
Hydrosulfite conc. B. A. S. F. poudre .	2.200 gr. (20 kgr.)	2.600 gr. (25 kgr.4)	6 kgr. 600 gr. (4 kgr. 5)

(1 litre lessive caustique 40° B. pèse 1.370 gr.) Les chiffres, entre parenthèses, indiquent approximativement, les quantités nécessaires pour la teinture sur vieux bain.

On prendra de l'eau douce, à laquelle on ajoutera toujours 1 à 2 grammes de carbonate de soude, par litre. Il faudra donc, au bain, ajouter d'abord 20 kilogrammes carbonate de soude, puis la quantité prescrite de lessive caustique et chauffer à 60° C. Enlever l'écume qui pourrait se former à la surface du bain, puis ajouter lentement l'hydrosulfite, en en saupoudrant le bain.

Finalement ajouter, à travers un tamis, le colorant délayé dans 5 à 10 fois son poids d'eau chaude ; brasser jusqu'à complète dissolution, qui se reconnaît à la couleur violet foncé du bain.

Pour nuances tout à fait claires et en cas d'unisson difficile, il est préférable de teindre quelque temps à une température plus basse. A cet effet, on ne remplit la cuve qu'à moitié d'eau, puis on dissout le colorant et remue, etc.

Compléter ensuite le volume du bain avec de l'eau froide pour ramener la température à environ 30 à 40° C.

Entrer le fil débouilli ou, le cas échéant, bien mouillé au préalable, puis essoré ou tordu, manœuvrer environ trois quarts d'heure à une heure, lever, laisser égoutter rapidement et rincer à fond ; à la première eau de rinçage, ajouter 10 grammes d'hydrosulfite par 100 litres d'eau.

Ensuite, pour éliminer plus rapidement la lessive caustique, passer en acide à froid (0,1 à 0,2 litre sulfurique, à 66° B., par 100 litres d'eau), puis rincer à fond.

Finalement savonner bouillant pendant une demi-heure.

On peut teindre en pièce de la même manière, sur jigger à rouleaux immergés, ou, si l'on opère d'après le procédé par foulardage, sur jigger ordinaire, à condition que les rouleaux supérieurs soient aussi approchés que possible du niveau du bain.

L'*écarlate indanthrène G pâte* se combine avec le *rouge* et *bordeaux indanthrène*.

Azo rouge au foulon G et 2 R. (*Chem. Fab. Griesheim-Elektron v. Oehler.*)

(*Éch.*, *n*os 179 *et* 181).

Ce sont deux colorants pour laine teignant en présence d'acide acétique (2 à 3 p. 100) et de sulfate de soude (10 p. 100) ; à la fin de la teinture, on ajoute 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique. Le fer et le cuivre ternissent la nuance, le nickel n'a aucune action. *L'azo rouge 2 R* vire aussi en bain neutre.

Un traitement après teinture avec 2 à 3 p. 100 fluorure de chrome améliore la solidité à l'eau et au lavage, déjà bonne ; le bichromate ternit la nuance.

La soie est teinte en bain de savon de décreusage, coupé avec de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique ; les tissus laine et soie sont teints également.

La solidité au décatissage, à la chaleur, à l'eau est très bonne. La marque *2 R* est supérieure à la marque *G*, comme résistance à la lumière ; aux acides et aux alcalis, la marque *G* résiste bien, tandis que le *rouge 2 R* jaunit légèrement.

Les effets de coton sont réservés ; les teintures sur laine ou sur soie sont rongées à l'hyraldite.

Orangé 3 RL. (*Chem. Fab. Griesheim-Elektron v. Oehler.*)

(*Éch.*, *n*° 180.)

La nuance de ce colorant pour laine est plus rougeâtre que celle de l'*orangé II*, et sa solidité à la lumière est encore supérieure. Cette qualité le fait recommander pour la teinture des fils ou étoffes pour ameublement, ne devant pas être lavés ou savonnés.

Si en effet la résistance des teintures est très satisfaisante pour les acides, et le décatissage et le soufrage, elle laisse à désirer quant au lavage, au savon ou aux alcalis. La teinture se fait en pré-

sence de sulfate de soude et d'acide sulfurique.

Rouge pour laine S 3 B. (*Chem. Fab. Griesheim-Elektron v. Oehler.*)

(*Éch.*, *n°* 184.)

C'est une nouvelle marque à nuance plus bleuâtre que celle des anciennes marques *SB* et *SG* (voir *R. G. M. C.*, t. **11**, p. 252). Les propriétés d'unisson et de pénétration sont les mêmes, et la teinture se fait de la même façon, en présence de sulfate de soude (10 p. 100) et d'acide sulfurique (4 p. 100).

Carmin acide brillant 2 G. (*Chem. Fab. Griesheim-Elektron v. Oehler.*)

(*Éch.*, *n°* 182.)

Les qualités de ce colorant sont une bonne solidité à la lumière, aux alcalis, aux acides, au soufrage, au repassage, ainsi qu'un ton plus pur que celui du *rouge pour laine S 3 B*.

Jaune kiton solide 3 G et B. (*Société p. l'Ind. chim.*)

(*Éch.*, *n*^os^ 185 *et* 187.)

Ces colorants pour laine unissent bien, même en bain très acide, et présentent une bonne solidité à la lumière; ils sont recommandés pour les tissus d'ameublement, les fils pour tapis. Les effets de coton sont réservés.

La teinture s'effectue en présence de sulfate de soude (10 à 15 p. 100) et d'acide sulfurique (2 à 5 p. 100).

Jaune kiton S et SR. (*Société p. l'Ind. chim.*)

(*Éch.*, *n°* 186.)

L'unisson et le prix modéré de ces colorants leur donnent de l'intérêt pour la teinture des articles de laine et des chapeaux de feutre. Ils peuvent aussi servir à la teinture de la mi-laine et à l'impression de la laine. La solidité à la lumière et au lavage est satisfaisante.

Violet pour laine solide B. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, *n°* 183.)

Les caractéristiques de ce nouveau colorant sont : une bonne solidité à la lumière, un bon unisson et une nuance qui, sans égaler la vivacité des violets à l'acide, est cependant belle. La teinture se fait en présence de sulfate de soude (10 à 15 p. 100) et d'acide sulfurique (3 à 5 p. 100). Si l'on teint avec les *bleus pour laine* solides *BL* et *GL* (voir *R. G. M. C.*, t. 10, p. 333), on remplacera l'acide sulfurique par l'acide acétique.

La solidité aux alcalis, aux acides et à l'épaillage, au soufrage et au décatissage est bonne; la résistance au foulon est modérée.

Les effets de coton sont réservés. Le fer et le cuivre n'ont pas d'action sur la nuance.

On peut aussi teindre en bain neutre de sulfate de soude, ce qui a son intérêt pour la teinture de la mi-laine en un seul bain.

La laine et la soie se teignent à la même hauteur de bain, mais la teinture sur soie n'est pas solide à l'eau.

Le *violet pour laine solide B* sert aussi à l'impression directe sur laine; les teintures ne sont pas rongées ni par le sel d'étain ni par la rongealite.

Bleus au chrome a l'acide FFB et FFR. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, *n*^os^ 188 *et* 190.)

Ces deux nouvelles marques font suite aux anciennes *BRN*, *R*, et 3 *G* (voir *R. G. M. C.*, t. **11**, p. 392); leur nuance est pure et très solide à la lumière; l'unisson satisfaisant. La teinture se fait en un seul bain, ou en deux bains, dans des ustensiles ne contenant ni fer ni cuivre. Pour la teinture en un seul bain, on prend 10 p. 100 sulfate de soude cristallisé et 2 à 3 p. 100 acide acétique, entre la marchandise à une température qui ne doit pas être inférieure à 70° C. Après une demi-heure, on monte au bouillon, pour y rester 15 à 20 minutes, ajoute 1 à 3 p. 100 de sulfurique ou de formique et continue à faire bouillir jusqu'à ce que le bain soit épuisé. On traite alors avec la moitié de bichromate de potasse calculée sur le poids du colorant pendant 30 à 45 minutes, au bouillon.

Pour teindre en deux bains, on mordance, comme à l'ordinaire, avec du bichromate de potasse et du tartre ou d'autres mordants auxiliaires. On teint avec addition de 3 à 5 p. 100 acide acétique, en entrant à 70° C. ; après une demi-heure à cette température, on pousse au bouillon qu'on maintient de 1 heure à 1 heure et demie.

Noirs a l'acide 5 GL et 5 BL. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Éch.*, *n*^os^ 191 *et* 193.)

De ces deux colorants pour laine, la marque 5 *GL* est plus verdâtre que l'ancienne marque 4 *BL* (voir *R. G. M. C.*, t. **7**, p. 136), la marque *SBL* est d'un noir bleu. Aussi le bleu 5 *GL* est recommandé pour le nuancage des autres noirs.

La teinture s'effectue avec 10 à 15 p. 100 de sulfate de soude et 2 p. 100 d'acétique avec addition, au cours de la teinture, de 2 à 3 p. 100 d'acétique ou de 1 à 2 p. 100 de sulfurique

Les qualités des teintures sont satisfaisantes, toutefois au lavage, elles dégorgent sur le blanc. Le chromatage après teinture, ne modifie pas la nuance. Les effets de coton sont réservés.

La mi-laine est teinte avec les *noirs à l'acide* en bain neutre de sulfate de soude. Sur soie, les teintures ne sont pas solides à l'eau.

On peut aussi se servir de ces noirs pour l'impression directe sur laine, ou pour enlevage en blanc, puis par la rongealite *CW* ou *C*.

Tome XIV. — N° 165. CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 12 1er Septembre 1910.

N° 179. — Azo rouge au foulon G [O.] (2 0/0).

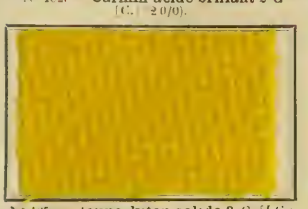
N° [illegible] Orangé 3 RL [illegible] 0/0).

N° 181. — Azo rouge au foulon 2 R [O.] (2 0/0).

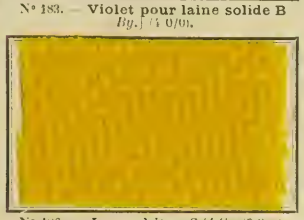
N° 182. — Carmin acide brillant 2 G [C.] (2 0/0).

N° 183. — Violet pour laine solide B [By.] (4 0/0).

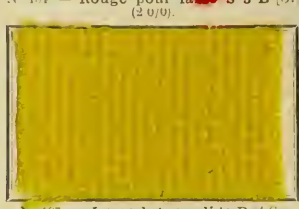
N° 184. — Rouge pour la[illegible] S 3 B [O.] (2 0/0).



N° 185. — Jaune kiton solide 3 G [I.C.] (3 0/0).



N° 186. — Jaune kiton S [I.C.] (3 0/0).



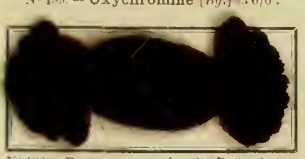
N° 187. — Jaune kiton solide B [I.C.] (3 0/0).

N° 188. — Bleu au chrome à l'acide FFB [By.] (3 0/0).

N° 189. — Oxychromine [By.] (3 0/0).

N° 190. — Bleu au chrome à l'acide FFR [By.] (3 0/0).

N° 191. — Noir à l'acide 5 GL [By.] (7 0/0).



N° 192. — Brun supramine R [By.] (2.5 0/0).

N° 19[illegible] Noir à l'acide 5 BL [By.] (7 0/0).

Nos 194, 195, 196. — Brun rouge katiguène 6 R [By.] (4, 7,5 et 15 0/0).

Nos 197, 198, 199. — Brun jaune katiguène GGR extra [By.] (1, 3 et 9 0/0).

Nos 200, 201, 202. — Benzo vert FF [By.] (1, 2 et 4 0/0).

Brun supramine R. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)
(*Éch.*, n° 192.)

Le *brun supramine R* fait partie d'un nouveau groupe de colorants pour laine, donnant en teinture très acide des nuances solides au lavage et au foulon. L'unisson de ces colorants est meilleur que celui des couleurs sulfones.

Les effets de coton sont réservés.

Le *brun supramine R* est particulièrement recommandé pour la teinture des fils pour bonneterie et pour couverture, de la laine en bourre et en peigné, et des tissus.

Éviter, dans la teinture, la présence du fer, qui ternit la nuance.

Pour teindre, on monte le bain avec 10 à 20 p. 100 de sulfate de soude et 2 p. 100 de sulfurique, on ajoute le colorant préalablement dissous ; le bain étant chauffé à 60-70° C., on y introduit la marchandise et monte lentement au bouillon. Après environ trois quarts d'heure, on ajoute 1 à 3 p. 100 de sulfurique et continue à teindre jusqu'à épuisement du bain.

Dans l'impression Vigoureux, le *brun supramine R* peut être employé avec un acide ou un sel de chrome (fluorure ou acétate). L'impression au fluorure est très solide à l'eau chaude ; celle à l'acide résiste bien au foulon.

Brun rouge katiguène 6 R. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)
(*Éch.*, n°s 194 *à* 196.)

Sa nuance est la plus rougeâtre de tous les *bruns* et *brun rouge katiguène*. Les propriétés et qualités des teintures sont analogues à celles de la marque 3 *R* (voir *R. G. M. C.*, t. XI, p. 351). Un traitement aux sels métalliques améliore la solidité au lavage et à la lumière, mais la nuance vire vers le jaune.

Le *brun rouge katiguène GR* est recommandé en combinaison, pour nuancer les tons bruns ou avec les *bleus katiguène*, pour obtenir des nuances d'un bleu cuivré.

Brun jaune katiguène GGR extra. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)
(*Éch.*, n°s 197 *à* 199.)

Sa nuance est plus pure et plus rouge et son rendement plus élevé que ceux de l'ancienne marque *GG extra* (voir *R. G. M. C.*, t. VII, p. 135), les autres qualités et propriétés sont d'ailleurs les mêmes. Le traitement aux sels métalliques améliore la solidité au bouillon, mais la nuance perd de sa pureté et de son ton rougeâtre.

Benzo vert FF. (*Farbenf. v. F. Bayer & C°.*)
(*Éch.*, n°s 200 *à* 202.)

La nuance vert jaune pur de ce colorant direct pour coton présente de l'intérêt pour les teintures vives, car elle est supérieure à celle de l'ancienne marque *G* (voir *R. G. M. C.*, t. II, p. 297). La solidité à la lumière est modérée, celle aux alcalis est bonne ; au lavage, la couleur coule sur le blanc, un traitement au fluorure de chrome remédie à cet inconvénient. Quant aux acides minéraux, ils altèrent la nuance, mais celle-ci supporte l'acide acétique. En impression sur coton, les teintes sont rongées en blanc pur, par la rongealite.

Oxychromine. (*Farbenf. v. F. Bayer & C°.*)
(*Éch.*, n° 189.)

L'*oxychromine* teint la laine en une nuance bien unie, solide à la lumière et au foulon ; au décatissage, la nuance jaunit quelque peu et elle bleuit au soufrage. Son emploi est indiqué pour la laine, en bourre, peignée ou filée, destinée à la confection d'articles devant être lavés ou foulonnés, et pour la teinture des chapeaux.

Pour teindre, on monte le bain avec 10 p. 100 sulfate de soude cristallisé et, suivant l'intensité de la nuance 1 à 5 p. 100 de sulfurique. On entre la marchandise à 50° C. environ, monte lentement au bouillon que l'on maintient une heure. Ensuite on traite au bichromate de potasse (de préférence sur bain nouveau) pendant 30 à 45 minutes à l'ébullition.

Pour les teintes jusqu'à 3 p. 100, on emploie la même quantité de bichromate de potasse que de colorant ; pour les teintes de 6 à 8 p. 100, on augmente le bichromate de potasse jusqu'à 4 p. 100. Outre le bichromate de potasse, on ajoute au bain frais encore 0,5 à 1,5 p. 100 de sulfurique.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ a. — *Minéraux.*

II. — **HYDROSULFITES ANHYDRES STABLES (Production d'—).** Dans une récente addition 12044, la 5e du B. F. 341718, la *Badische Anilin-und Soda-Fabrik* indique qu'on peut également obtenir des hydrosulfites anhydres, si l'on remplace l'alcali caustique utilisé aux certificats d'addition sus-mentionnés en totalité ou en partie par l'ammoniaque. Si l'on prend comme point de départ des hydrosulfites autres que les hydrosulfites alcalins et qu'il n'y ait pas d'alcali dans les matières employées, on ajoutera en même temps des sels alcalins pour permettre la formation d'hydrosulfites alcalins. Une telle addition de sels alcalins ou ammoniacaux peut, dans certains cas, être avantageuse, même si l'on se sert d'hydrosulfites alcalins.

Exemple 1. — Faire chauffer à 35-40° 670 kilogrammes d'une pâte aqueuse d'hydrosulfite de soude telle qu'on peut l'obtenir par précipitation au sel selon le brevet n° 293192, du 9 octobre 1899, et renfermant 180 kilogrammes du sel $Na^2S^2O^4 + 2\,H^2O$, tout en y faisant passer un courant de gaz ammoniac, jusqu'à ce que l'hydrosulfite sodique hydraté soit transformé en hydrosulfite anhydre. Ce dernier est ensuite séché comme de coutume.

Exemple 2. — Saturer de gaz ammoniac 1.000 kilo-

grammes d'une pâte alcoolique d'hydrosulfite sodique hydraté, composé de 240 kilogrammes de $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$ et d'alcool à 70 p. 100, puis chauffer, tout en y faisant passer un courant d'ammoniaque à 40-45°, jusqu'à ce que l'hydrosulfite sodique hydraté soit transformé en sel anhydre. Terminer comme de coutume.

Exemple 3. — Délayer 300 kilogrammes d'hydrosulfite sodique hydraté $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$, avec 700 litres d'eau dans lesquels on a fait dissoudre 100 kilogrammes de sel marin ou de sel ammoniac, saturer de gaz ammoniac, puis chauffer à 35-40°, tout en faisant passer un courant d'ammoniaque jusqu'à formation d'hydrosulfite anhydre. Terminer comme de coutume.

Exemple 4 — Incorporer 83 kilogrammes de sel ammoniac dans 150 litres d'ammoniaque aqueuse du poids spécifique 0,915 (renfermant 216 grammes AzH^3 par litre), puis ajouter par petites portions 200 kilogrammes d'hydrosulfite zinco-sodique. On fait couler dans ce mélange, qui s'échauffe de lui-même jusque vers 30 à 40°, la quantité calculée de lessive de soude — correspondant à 63 kilogrammes NaOH — on agite encore un quart d'heure vers 35 à 40°, puis on essore l'hydrosulfite sodique anhydre qui s'est formé et on le fait sécher comme de coutume.

Exemple 5. — Incorporer 70 kilogrammes de sel marin dans 200 litres d'ammoniaque aqueuse concentrée du poids spécifique 0,910, introduire peu à peu dans ce mélange 200 kilogrammes d'hydrosulfite zinco-sodique, puis saturer de gaz ammoniac. Agiter encore une heure, vers 35 à 40°, jusqu'à ce que la formation de l'hydrosulfite anhydre soit achevée.

∴

Il est intéressant de comparer les exemples donnés ci-dessus avec le B. F. 413032 de MM. *L. Cassella et Cie* que, vu son importance, nous reproduisons in extenso.

« On sait que l'hydrosulfite de sodium $Na^2S^2O^4.H^2O$, tel qu'on l'obtient par saturation avec du sel de ses solutions aqueuses concentrées, n'est pas stable à l'air.

Pour lui conférer une stabilité suffisante, on a reconnu la nécessité de déshydrater ces cristaux, c'est-à-dire d'en éliminer complètement l'eau de cristallisation.

On connaît un grand nombre de manières pour obtenir ce résultat. Ce qui leur est commun à toutes, c'est le chauffage des cristaux hydratés à une température plus ou moins élevée, soit dans leur milieu de formation, soit apres filtration, en présence ou non d'un agent déshydratant comme la soude caustique ou l'acool.

Étant donnée l'instabilité à l'air des cristaux hydratés, on voit pourquoi cette façon d'opérer, commune à tous les procédés connus, constitue forcément leur infirmité commune.

Un moyen qui rendrait possible d'obtenir les cristaux déshydratés sans passer par le stade hydraté intermédiaire serait donc un grand progrès industriel. La société demanderesse vient de trouver ce moyen.

Il est connu que le sulfoxylate-formaldéhyde $NaHSO^2.CH^2O$ mis en présence de deux molécules de bisulfite $NaHSO^3$ cède sa molécule de formaldéhyde à la moitié du bisulfite, tandis que l'autre moitié de ce dernier se combine au résidu $NaHSO^2$ qui ne peut pas exister seul, pour former l'hydrosulfite $Na^2S^2O^4.H^2O$. En effet, une addition de chlorure de sodium à la solution ainsi obtenue provoque la cristallisation du sel hydraté.

Mais, si l'on opère la réaction en présence de sel, dès le début et à une température au-dessus de 50° C., on obtient immédiatement un précipité d'hydrosulfite anhydre, sans formation, même passagère, du sel hydraté.

Exemple. — On place dans une cuve à mouvement 240 litres d'une solution contenant 118 kilogrammes de $NaHSO^2.CH^2O$, on chauffe à 65° C. et on y introduit 100 kilogrammes de chlorure de sodium. En agitant bien, on fait couler assez rapidement dans cette liqueur 432 litres de bisulfite à 35° B. exempt de SO^3 en excès et contenant 208 kilogrammes de $NaHSO^2$, préalablement chauffés à 65° C., la température monte spontanément à 75° C. et le sel $Na^2S^2O^4$, complètement exempt d'eau de cristallisation, se précipite au fond du vase. On le filtre, on le lave à l'eau salée et on le sèche à basse température dans une étuve à vide.

L'eau-mère qui contient encore un peu d'hydrosulfite est additionnée de la quantité de formaldéhyde nécessaire à la stabilisation du réducteur, et sert ensuite à la fabrication de sulfoxylate, ce qui rend ce procédé particulièrement économique. »

II. — **OXYDE DE CUIVRE AMMONIACAL (Production d'une solution d'** —) par la **BRITISH CELLULOSE S^ete L^d** et M. **V. E. MERTZ** (B. F. 411592). — D'après les auteurs, toutes les solutions d'oxyde de cuivre ammoniacal présentent le défaut de se décomposer rapidement lorsqu'elles sont exposées à la température ordinaire de l'atmosphère, de sorte qu'il se forme un dépôt d'oxyde de cuivre et que la solubilité de la cellulose dans ces solutions est considérablement diminuée. La décomposition augmente quand la température de l'atmosphère augmente, de sorte que la solubilité de la cellulose diminue lorsque la température s'élève.

Diverses propositions ont déjà été faites pour remédier à cet inconvénient, et quelques-unes avec plus ou moins de succès. Ainsi, par exemple, une solution stable d'oxyde de cuivre ammoniacal est obtenue en envoyant de l'air pour réagir sur du cuivre métallique en présence d'ammoniaque, quelquefois avec l'addition d'un métal électro-négatif insoluble ou avec l'aide d'un courant électrique. L'oxygène et l'ozone ont aussi été employés à la place de l'air. Des hydrocarbonates et des alcools multivalents, y compris la glycérine, ont aussi été proposés comme addition à la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre dans le but de la rendre stable.

Pour obtenir une telle solution stable, il est nécessaire : 1° de maintenir un équilibre de dissociation dans la solution et 2° de fournir à la solution une quantité d'oxygène suffisante pour maintenir le cuivre en solution.

Des expériences ont démontré que les composés hydroxyles organiques, particulièrement la glycérine et l'acétone avec les sels d'acide tartrique, tels que le tartrate de potassium et de sodium, agissent pour maintenir un tel équilibre ou pour conserver la balance de dissociation.

Comme exemple, une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal peut être traitée avec environ 1 p. 100 de glycérine ou 1 p. 100 de tartrate de potassium et de sodium.

Les peroxydes et les sels de peracides permettent de conserver l'oxygène en excès; ces composés ont la propriété de libérer de l'oxygène actif quand ils sont en solution. Tandis que les peroxydes alcalins et aussi le peroxyde d'hydrogène dégagent leur oxygène très rapidement et avec accompagnement d'une réaction violente dans une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal, les sels de peracides libèrent leur oxygène très graduellement et cet oxygène est retenu dans la solution, ainsi que le démontre l'expérience. Parmi ces sels de peracides, le persulfate d'ammonium convient particulièrement bien. On peut traiter, par exemple, une solu-

tion d'oxyde de cuivre ammoniacal avec 1 à 2 p. 100 de ce sel.

Des solutions ainsi traitées se conservent pendant des mois à la température ordinaire sans perdre de leurs qualités. Ces solutions se distinguent par leur couleur bleu clair brillante et, sans ces additions, la solution devient progressivement sombre, jusqu'à ce que, finalement, un dépôt de cuivre se produise.

Ces sels de peracides conviennent, en outre, particulièrement bien puisqu'à cause de la libération graduelle de leur oxygène, ils exercent une influence favorable sur la puissance dissolvante de la cellulose dans la solution.

§ *b.* — *Organiques.*

II. — **GLYCÉRINE (Décoloration de la —)**, par la *Badische Anilin- & Sodafabrik* (B. F. 410824). — Dans ce procédé, le noir animal généralement employé pour la décoloration de la glycérine est remplacé par un hydrosulfite ou formaldéhyde-sulfoxylate.

Exemple 1. — Incorporer, vers environ 90 à 100°, 0,5 kilogramme de décroline (formaldéhydesulfoxylate basique de zinc) dans 100 kilogrammes de glycérine brute brun foncé, qui a été épurée comme de coutume par des sels de fer ou d'aluminium. Au bout de peu de temps, la glycérine a pris une couleur de vin blanc.

Le mode d'emploi peut varier à volonté selon le genre de la fabrication ; ainsi le formaldéhydesulfoxylate peut être ajouté à la solution de glycérine non épurée ou bien pendant l'évaporation dans le vide ou bien à la glycérine concentrée. La quantité de décroline à mettre en œuvre peut être modifiée suivant la couleur de la glycérine à traiter.

Exemple 2. — Mélanger la décroline à la poudre de zinc ou à la magnésie qui sert à la saponification en autoclave, par exemple en telle proportion que 2,5 kilogrammes environ de décroline soient mis en œuvre pour une charge de 2.500 kilogrammes d'huile de coton. La saponification s'effectue comme de coutume. L'eau chargée de glycérine qu'on obtient ainsi est incolore, tandis qu'autrement elle est généralement fortement colorée en jaune ; l'acide gras est aussi sensiblement plus clair que si l'on opère sans addition de décroline.

L'addition de décroline a le même effet dans les autres méthodes de saponification opérant sans alcali.

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ A. — *Naturelles.*

III. — **BRUYÈRES (Matières colorantes obtenues des —)**, par M. **X.-F. DEBEDAT** (B. F. 410559). — Le procédé d'extraction consiste à traiter l'écorce ou le bois broyé par ébullition prolongée dans de l'eau alcalinisée. Par évaporation on obtient un carmin alcalin, qui peut être redissous par l'eau bouillante et employé pour la teinture, comme on agirait avec le carmin de gaude.

On peut également traiter la liqueur alcaline ainsi obtenue par un acide, jusqu'à réaction bien caractérisée par le virage au rouge du tournesol et l'on obtient alors un abondant précipité floconneux. Ce précipité recueilli sur filtre sera abondamment lavé à l'eau froide, dans laquelle il est insoluble, puis séché à l'étuve. Il subit alors un retrait considérable et forme un extrait friable à cassure vitreuse qui ne peut être altéré par aucun acide, les alcalis seuls pouvant le dissoudre, une liqueur de couleur éclatante reproduisant toutes les propriétés de la liqueur alcaline primitive sans la moindre altération de la coloration ni du pouvoir tinctorial. D'où la possibilité pour l'industrie d'obtenir ce carmin sous sa forme alcaline primitive ou sous la forme acide.

Ce produit, que l'on peut désigner sous le nom de carmin de bruyère, est insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, etc.

Sous forme alcaline, ce produit, quoique légèrement hygrométrique, peut se conserver facilement, mais sous forme acide il est très peu hygrométrique et de conservation indéfinie.

Quand on prépare par précipitation le carmin acide, le liquide de déchet retient un colorant fournissant les roses orangés aussi intéressant dans ses tonalités légères que dans ses tonalités les plus énergiques. On aura donc là une seconde matière colorante.

Suivant les parties de la plante traitées, dont la parfaite division favorisera le rendement, le carmin obtenu fournira des teintes différentes.

Extrait des écorces, le carmin est brun et donne la gamme gorge de pigeon, beige, havane, etc.

Extrait du bois, des branches ou des souches, il donne des teintes roses, lilas, lie de vin, pourpre violacé, etc.

En agissant avec ce carmin comme avec la substance tinctoriale connue sous le nom de gaude, on peut obtenir sur laine, sur soie ou coton, et sans mélange avec d'autres substances colorantes, des gammes de très belles couleurs.

Parmi les mordants susceptibles d'être employés, on pourrait prendre l'alun de potasse, mais pour les soies les mordants ne sont pas indispensables, qu'il s'agisse des solutions acides ou des solutions alcalines.

Ce carmin de bruyère pouvant également être employé avec d'autres substances colorantes de même famille chimique, les laques notamment, son emploi peut être étendu non seulement à la teinture des laines, soies et cotons, mais aussi des bois, plumes ou autres matières. Il peut également être utilisé pour la gouache et la fabrication des fards.

Ce carmin de bruyère a les propriétés physiques et chimiques des laques, et les teintes obtenues avec lui résistent complètement aux épreuves du temps, de la lumière, de la chaleur, etc.

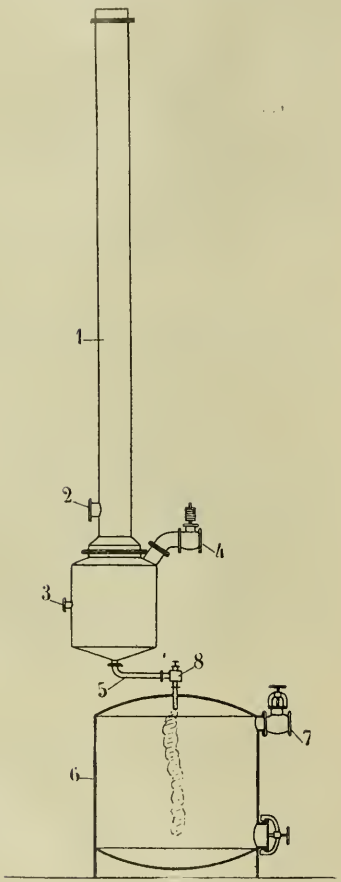
III. — **EXTRAITS (Fabrication sous forme poreuse, facile à dissoudre)**, par M. **Paul KESTNER** (B. F. 409053). — Lorsqu'on concentre des extraits, tels que extraits de bois par exemple, à très haute densité, on peut les déshydrater suffisamment pour que, tout en restant encore fluide à chaud, ils se solidifient par le simple refroidissement. On est obligé pour cela d'opérer la concentration ou tout au moins la fin de la concentration à l'air libre ou à une température voisine de 100° et généralement supérieure à 100°, pour avoir la température suffisante pour obtenir ce degré de concentration.

Dans l'état de masse solide dans lequel on obtient les extraits en les laissant alors refroidir, ils ne sont généralement pas d'un emploi facile, et comme ils sont pour la plupart résineux ou gommés, ils sont difficiles à broyer et à réduire en poudre, car ils engorgent les broyeurs.

Le requérant a trouvé qu'en prenant ces extraits et en les soumettant encore aussi chauds que possible à l'influence du vide, on les obtient immédiatement solides, mais sous une forme spongieuse absolument nouvelle.

En passant dans le vide, il s'évapore en effet une petite proportion de l'eau qui reste, proportion variable suivant la température à laquelle l'extrait avait été chauffé (de 2-5 p. 100 généralement) et la vapeur fournie ne pouvant pas se dégager facilement émulsionne la masse, qui se durcit en même temps en se refroidissant à la température correspondante au vide.

Un extrait ainsi refroidi se présente sous une forme



poreuse ou spongieuse, il est friable et facile à réduire en poudre entre les doigts.

Pour mettre en pratique cette invention, le meilleur moyen consiste à employer le dispositif suivant :

1 est un vaporisateur Kestner qui reçoit la vapeur par 2. La vapeur produite par l'évaporation s'échappe par 4 par une soupape lestée, par laquelle on peut donner la contrepression désirée si l'on veut que l'évaporation se fasse à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

L'évaporateur reçoit l'extrait à concentrer par 3. L'extrait terminé s'écoule par 5 ; 6 est un vase clos en communication par la valve 7 avec un condenseur ou autre source de vide. Le tuyau 5 amenant l'extrait concentré dans l'évaporateur pénètre dans le vase 6 à son sommet.

L'extrait, en pénétrant dans la chambre, augmente considérablement de volume et se refroidit subitement à une température qui dépend du vide sous lequel on opère. Cette augmentation de volume est due à l'évaporation d'une faible partie de l'eau qui reste dans l'extrait concentré.

Comme l'eau ne peut pas se dégager à cause de la nature gommeuse des extraits, elle émulsionne la masse qui prend généralement l'aspect d'un boudin d'un diamètre considérablement plus grand que le diamètre du tuyau ou de l'ajutage duquel il sort. Ce boudin, qui se forme ainsi d'une façon continue, tombe solide au fond de la chambre.

Dans l'exemple représenté, l'extrait concentré entre dans la chambre par un seul orifice commandé par la valve 8. On peut, bien entendu, diviser la section d'entrée en un nombre quelconque d'orifices et on obtiendra autant de boudins séparés, qui seront de diamètres d'autant plus petits qu'on aura divisé la section totale en un plus grand nombre d'orifices.

La densité de cette matière est extrêmement faible. Elle est tellement légère que l'on peut, ainsi que cela a été dit plus haut, la réduire en une poudre très légère en l'écrasant entre les doigts.

Cette poudre, ainsi d'ailleurs que le produit non écrasé, se dissolvent avec une très grande facilité.

Bien entendu, comme il faut isoler, dans le dispositif représenté, le vase clos pour le vider une fois qu'il est plein, on en emploiera de préférence plusieurs pour avoir une marche continue.

Comme la plupart des extraits organiques sont sensibles à l'action d'une température élevée, lorsqu'elle est prolongée, on doit autant que possible avoir recours à un évaporateur à concentration très rapide et en une seule circulation, comme celui qui est représenté dans le croquis.

La plupart des extraits peuvent supporter sans aucune altération une température de plusieurs degrés au-dessus de 100° C., à condition qu'elle ne dure qu'une ou deux minutes, comme c'est le cas avec l'appareil mentionné.

IV. — FIBRES TEXTILES

§ B. — *Artificielles.*

IV. — **SOIE ARTIFICIELLE (Système de filière tournante ou fixe à pulsations, applicable à la fabrication de la soie artificielle et autres fils artificiels)**, par M. **C. LECLAIRE** (1re add. 11840 au B. F. 406724). — Cette addition a pour objet d'indiquer que les trous de la filière tournante ou fixe ne sont pas nécessairement ronds, de même que la forme de l'aiguille, mobile dans le trou, n'est pas obligatoirement cylindrique ou tronconique.

On peut avoir intérêt, dans certains cas, à faire des fils plats ou prismatiques ou encore ondulés ayant un pas variable.

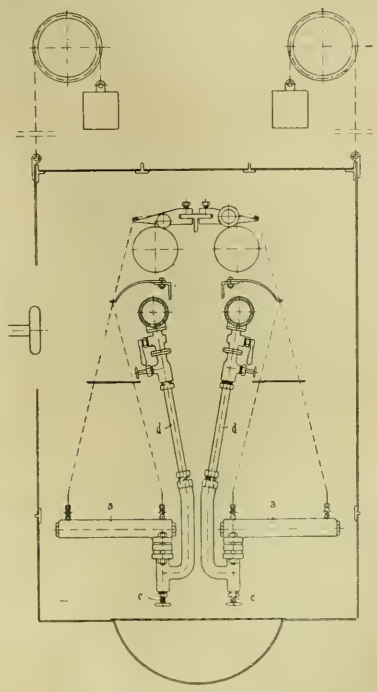
La tête de la filière a alors un ou plusieurs orifices rectangulaires ou polygonaux de section appropriée à la section du fil à obtenir et, dans l'axe du trou, se trouve une aiguille plate ou prismatique ayant au besoin une section correspondante à celle du trou, en laissant toujours un jeu suffisant entre elle et le trou pour que la matière s'écoule librement autour de l'aiguille.

Le trou peut, également, être fileté pour que le fil, en sortant, s'ondule et pour que l'ensemble des fils ondulés, en s'enchevêtrant l'un dans l'autre, lorsque la

filière tournante les tord ou lorsqu'ils sont tordus après leur sortie de la filière fixe, donne un aspect spécial au fil sortant de la filature.

IV. — **SOIE ARTIFICIELLE (Machines permettant de filer avec précision la —)**, par M. **L. MORANE** (B. F. 410267 du 28 octobre 1909-17 mai 1910). — La disposition généralement adoptée dans les machines à filer les soies artificielles, notamment celles à base de collodion, présente les graves inconvénients suivants :

Le réglage du titre du fil obtenu, c'est-à-dire du débit du collodion par chaque filière, ne s'obtient qu'en réglant la pression générale du collodion dans l'ensemble des machines à filer. Elle varie avec les pertes de charge, inégales dans les différentes parties de l'atelier ; on ne la règle, notamment lors des reprises du travail, que par tâtonnement, après avoir pris le titre d'un grand nombre de bobines, opération qui dure parfois plusieurs heures. On est finalement heureux lorsque la moitié de la production atteint le titre commandé par le client. De là des retards dans les livraisons et l'accumulation de stocks invendus, pour se défaire desquels il faut attendre les occasions : causes importantes de pertes pour le service commercial et d'augmentation du fonds de roulement.



Filière pour soie artificielle.

De plus, comme il faut placer un filtre à l'entrée de chaque machine, chaque fois que ce filtre est encrassé, on est obligé d'arrêter toute la machine. Il faut de même l'arrêter tout entière lorsqu'un bec de filature vient à casser et occasionne des pertes brusques de matières provoquant une dépression dans la conduite générale.

Tous ces inconvénients se trouvent écartés par les dispositions suivantes :

1° La disposition des robinets de filature en rampes partielles rectilignes, portant chacune deux rangs de robinets, le nombre total des robinets de chaque rampe correspondant au nombre de fils élémentaires réunis ensemble sur un même roquet de filature. Chacune de ces rampes peut pivoter horizontalement autour d'une de ses extrémités, de façon à présenter une rangée de becs plus ou moins de face à l'ouvrier, et à offrir les facilités ordinaires pour rattacher un fil cassé ou changer un bec de filature ;

2° Le collodion arrive par le pivot, qui porte un filtre destiné à purifier une dernière fois le collodion ; ce filtre, proportionné de dimensions au nombre de becs de la rampe, est composé d'une surface filtrante pareille à celles des filtres de 1° et 2° filtration du collodion ;

3° Le canal axial d'amenée du collodion est muni d'un robinet-pointeau permettant de régler avec précision le débit du collodion pour l'ensemble des becs de la rampe ;

4° Afin de mesurer constamment ce débit du collodion et de pouvoir régler, par conséquent, le titre global fourni par chaque rampe, le robinet-pointeau ci-dessus mentionné est relié à la conduite générale du collodion par un tube de verre très épais de plusieurs décimètres de long. Dans ce tube, analogue aux tubes de niveau des chaudières, on peut voir passer le liquide à filer ; connaissant la section du tube et la vitesse, on appréciera avec précision la quantité débitée. Afin de suivre facilement de l'œil le mouvement du collodion, la monture du tube de verre, à l'entrée du collodion dans ce tube, est munie d'une seringue à injection métallique dont la pointe débouche au milieu du courant de collodion. Cette seringue est pleine d'un collodion identique au collodion de filature, sauf qu'il est mélangé d'une matière colorante choisie de façon à être détruite par les réactifs employés ultérieurement pour traiter le fil produit. Pour apprécier la vitesse du courant du collodion, on y injecte une gouttelette du collodion coloré qui sert de témoin.

Entre la rampe et le tube de verre existe un robinet d'arrêt permettant d'isoler le tube de verre, s'il vient à casser, ou qu'on ait à le nettoyer.

IV. — **SOIE ARTIFICIELLE (Cellulose hydratée purifiée pour —)**, par M. **A. PELLERIN** (B. F. 410776). — Le coton et ses dérivés ainsi que la pâte chimique de bois servent généralement de base aux solutions cellulosiques, mais beaucoup de ces celluloses sont impropres à fournir de bonnes solutions filables, convenant à la fabrication de la soie.

En particulier, les solutions de xanthate cellulosique destinées à être transformées en soie artificielle ont généralement pour base la pâte de bois chimique. Or, il arrive souvent que des solutions que l'on croyait propres à la confection d'un bon fil de soie artificielle, se montrent rebelles à la filature ou bien ne donnent que des soies de très mauvaise qualité : la cause en est presque toujours à la présence, dans la solution, d'une quantité, souvent très importante, de corps cellulosiques divers ou même de corps d'autre nature qui ne conviennent pas à la formation industrielle d'une bonne fibre de soie artificielle et constituent ce qu'on peut appeler, pour le but en question, des « impuretés ». Ces impuretés s'interposent dans la masse au moment de la précipitation dans les bains coagulants, de sorte qu'ils en détruisent l'homogénéité et par suite la qualité. Il est constaté que sur cent parties de pâtes employées

dans une solution de cellulose xanthique, les meilleures de ces pâtes chimiques ne donnent en filature qu'un rendement de 80 p. 100 environ de cellulose convenant à la formation des fibres : il est donc naturel de conclure que les vingt autres parties sont constituées par lesdites « impuretés », dont l'action est nettement nuisible.

Le but de cette invention est de tirer des solutions de cellulose xanthique, même de celles qui seraient inutilisables pour la fabrication actuelle de la soie artificielle, une cellulose hydratée aussi homogène que possible, débarrassée des éléments impurs, c'est-à-dire des éléments convenant mal ou pas du tout à la régénération en fibres, et constituant un produit nouveau pour la production de solutions industrielles cellulosiques.

Le caractère essentiel de l'invention consiste à traiter, pour cette purification, non plus des masses solides agglomérées ou des solutions compactes, ni même des fils de soie finis comme il était connu jusqu'alors, mais une solution xanthique préalablement subdivisée à l'infini, soit au moyen de fines toiles ou tissus filtrants, soit au moyen d'orifices capillaires ou non, de formes quelconques, offrant au moins dans un sens une section très étroite : de cette façon, lorsqu'on régénère, par précipitation de cette solution, les parties filables sous forme ténue, une partie des impuretés sera éliminée dans ce bain de précipitation, et cette élimination se continuera et deviendra complète dans les bains successifs de purification.

L'opération terminée, il ne restera donc sous la forme ténue que la cellulose filable.

Cette cellulose hydratée, ayant l'avantage de constituer un produit possédant le maximum de pureté et d'homogénéité, sera ultérieurement plus facilement attaquable par les réactifs de dissolution. Elle pourra remplacer avantageusement la cellulose ordinaire dans tous ses emplois, et notamment comme base des solutions cellulosiques dans la fabrication des fibres de soie artificielle et des fibres textiles de toutes sortes, ou autres, dans la fabrication et la composition des explosifs, des pellicules, des masses plastiques, des acétates et autres éthers cellulosiques, etc. Dans les conditions ordinaires, cette cellulose se dissout facilement dans la soude caustique et les autres alcalis. Elle a de plus l'avantage de pouvoir être ultérieurement transformée en fils ou autres produits textiles, soit à l'état pur, soit en mélange avec les autres matières, au moyen des machines en usage pour les textiles usuels. Si elle est soumise au procédé d'Eschalier dit de « Sthénosage », elle devient inaltérable aux alcalis et plus résistante à l'eau.

Les moyens employés pour la préparation de cette cellulose hydratée spéciale tirée du xanthate sont les suivants :

La pâte de bois chimique et les déchets de coton, de préférence, à cause de leur bas prix, sont transformés en solution de cellulose xanthique de toute façon appropriée ; cette solution est projetée sans ordre par de nombreux orifices, ayant toute section régulière ou irrégulière voulue pourvu qu'elle soit très étroite au moins dans un sens, dans des bains précipitants appropriés, par exemple des bains d'acide sulfurique dilué jusqu'à 20°, des bains de sels acides ou autres bains précipitant la cellulose. Pour cette première précipitation il n'y a pas même lieu de prendre les précautions usuelles pour l'extraction des bulles d'air.

La matière coagulée ainsi obtenue peut être recueillie en vrac sur un tablier sans fin immergé dans le bain coagulant. La masse ténue est ensuite conduite par le même moyen dans les divers bains successifs de purification, de fixage par l'acide dilué, de rinçage à l'eau, de désulfuration, bains composés soit de sulfures, soit de sulfites ou bisulfites alcalins.

La matière peut également être soumise au blanchiment, comme complément de purification, puis être lavée à nouveau, essorée et séchée.

Le moyen du tablier sans fin pour le passage d'un bain à un autre peut être remplacé par tout autre dispositif : par exemple encore, l'enroulement sur des cylindres de formes différentes, placés sur le passage d'un bain à un autre, ou tous autres moyens mécaniques ou manuels.

L'auteur insiste sur l'originalité et l'importance de l'invention, en rappelant encore les observations suivantes : le présent procédé part d'une solution de cellulose xanthique qui peut être aussi grossière que l'on veut, même d'une solution qui était jusqu'à ce jour inutilisable en filature. Cette solution de qualité quelconque, on ne la soumet à aucune purification, mais on la coagule directement et cette coagulation est encore effectuée sans le moindre soin, par un procédé aussi rudimentaire que l'on veut ; les minutieuses précautions des procédés de filage actuels sont donc inutiles ici. La seule condition fondamentale de cette précipitation, c'est de mettre le produit coagulé sous une forme ténue, soit dans tous les sens comme un filament soit seulement suivant une seule section comme une pellicule, et c'est ce coagulum ténu qui est ensuite traité par les bains de purification successifs. Le produit final qui en résulte constitue le produit industriel nouveau de l'invention, pouvant s'employer soit tel quel pour certaines applications, soit être dissous pour la fabrication de solutions filables, etc. Au contraire, la soie artificielle actuelle provient d'une seule et unique coagulation d'une solution cellulosique, éventuellement purifiée, et c'est le plus souvent cette soie elle-même que l'on traite par les bains de purification.

VII. — TEINTURE

§ A. — *Procédés et formules.*

VII. — **CUIR (Teinture du —**, par M. **A. BUHLER** (B. F. 412862). — Le procédé s'exécute de telle façon que le cuir subit d'abord, de la manière connue, une teinture préparatoire, pour laquelle on prend de préférence une couleur claire qui constitue la teinte de fond. Une fois la teinture préparatoire terminée, le cuir est replié et est essoré quand il est encore mouillé, et il est ensuite étendu, mais de telle manière que les plis ne s'effacent pas tout à fait par l'allongement.

Après cette opération, on applique la seconde teinte qui se détache de la précédente et qui est de préférence choisie foncée. La deuxième nuance peut cependant aussi être une teinte rouge, verte, bleue, etc. Il importe surtout qu'elle se détache sur la teinte de fond.

L'application du ton plus foncé s'effectue de telle façon que l'on frotte les parties en relief délicatement avec un tampon, etc. (de préférence un tampon en lin qui a été imbibé de cette couleur foncée.

Pour produire le ton foncé, on emploie de préférence une couleur d'aniline.

Après l'application du ton foncé, le cuir est lissé sur le marbre, c'est-à-dire qu'il est étalé à plat sur une plaque, et il est ensuite accroché au séchoir et préparé pour être employé.

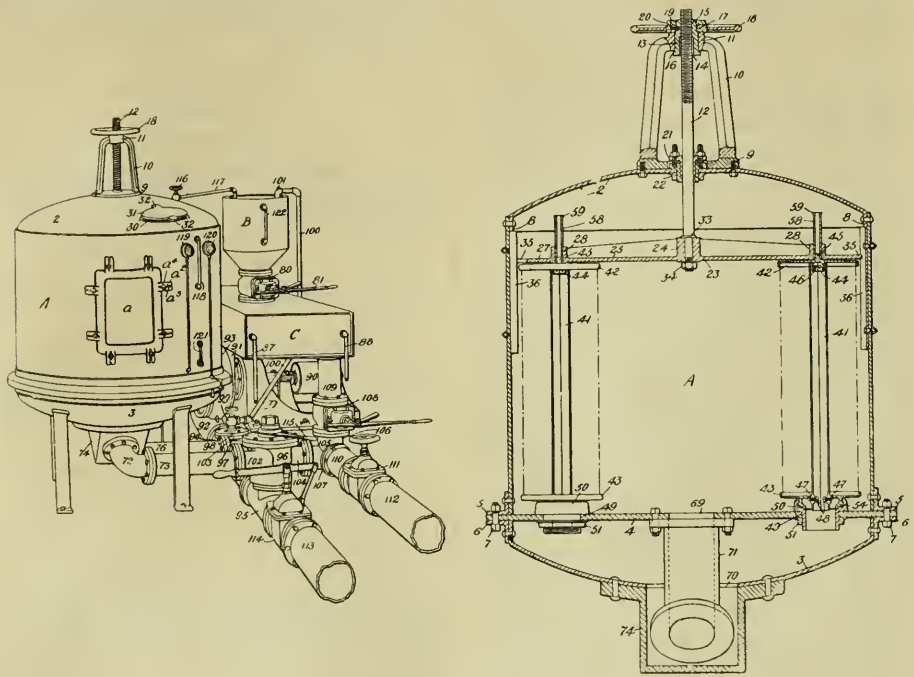
Du fait qu'on a produit des plis sur le cuir avant d'y appliquer la seconde teinte, qui est foncée, le ton plus sombre ne se fait remarquer qu'aux endroits en relief et on obtient ainsi un effet tout à fait original, qui se

manifeste en ce que les dessins produits par ce moyen présentent un aspect antique pour ainsi dire flammé ou ressemblant à de la moire.

VII. — **TEINTURE (Appareil pour la — des fils textiles)**, par MM. **H. DANIELL** et **C. HEBDEN** [B. F. 410551]. — La présente invention a pour objet un appareil destiné à être employé pour traiter avec une liqueur ou un gaz, dans la teinture, le mordançage, le blanchiment, le décreusage, le lavage, le séchage ou d'autres procédés similaires, du fil ou autre matière fibreuse envidée en canettes, pelotes ou masses. Elle a trait à la façon de manutentionner la matière au cours du traitement et aux moyens employés pour confiner le fil sous pression afin d'assurer une densité uniforme de toutes les parties de la masse sans déranger la conformation des paquets, bobines ou pelotes, ni la relation des tours d'envidage, ainsi que pour régler et contrôler l'écoulement du fluide afin de soumettre la matière à une pénétration parfaite et complète.

L'appareil consiste, d'une façon générale, en les éléments essentiels suivants, qui sont représentés dans la figure 1 : *A* est la cuve ou chambre dans laquelle la matière est contenue pendant la teinture, ou autre procédé similaire. *B* désigne un réservoir d'alimentation ou de mélange, qui reçoit la liqueur de teinture ou autre fluide. *C* désigne une chambre de chauffe dans laquelle le fluide est porté à la température voulue et *D* désigne une pompe centrifuge qui produit une circulation du fluide de la chambre de chauffe à la cuve et de celle-ci à la chambre de chauffe, par l'intermédiaire d'une disposition de tuyaux et de valves ci-après expliquée.

Comme on le voit à la figure 2, la cuve *A* est de



Appareil pour la teinture des tissus.
Fig. 1, vue perspective; fig. 2, coupe transversale.

préférence de forme cylindrique avec un sommet en forme de dôme 2 et un fond convexe, de forme similaire 3. Entre la partie cylindrique et le fond convexe 3 est disposé un diaphragme, ou faux-fond, consistant en un plateau 4 assujetti à des cornières circulaires, 5 et 6, qui s'étendent autour de la cuve, à l'extérieur, et y sont rivées. Des boulons 7 s'étendent à travers les brides ou cornières 5 et 6 et le pourtour du plateau 4 pour assujettir ce dernier en place. Le dôme 2 présente un rebord 8 qui s'ajuste à l'intérieur de la partie cylindrique du récipient ou cuve et y est rivé, et tous les joints dont il vient d'être question sont munis de garnitures pour empêcher les fuites.

Sur le devant du récipient *A* est prévue une porte *a* (fig. 1) permettant de placer dans le récipient la matière à teindre. La porte *a* est assujettie en place par des boulons a^2 passant au travers des fentes prévues dans les oreilles a^3 et les écrous a^1. Des garnitures convenables sont prévues pour assurer l'hermèticité du joint de la porte sur son siège.

Au sommet du dôme 2 est assujettie une plaque de couronnement 9, à laquelle est attaché un étrier 10 avec une portée en 11 pour la tige 12. La tige 12 descend à travers la boîte à garniture 21 et porte, à son extrémité inférieure, le plateau de compression 23 représenté en plan dans la figure 5.

Le fonctionnement du dispositif est le suivant :

On envide d'abord le fil ou autre matière sur les porte fils ou tubes longitudinalement contractiles 37, représentés à la figure 6, et, sous cette forme, les cannettes ou pelotes sont placées sur les broches d'enfilage 41 pour être supportées en unités ou groupements unitaires. Il y a, de préférence, sept unités fixes, disposées comme cela est représenté à la figure 2, et une huitième unité libre ; cette dernière sera ci-après désignée sous le nom d'unité-témoin. Les cannettes ou pelotes qui se trouvent sur les unités fixes sont tenues sur les broches d'enfilage 41 contre la joue fixe 42 et on met en place la joue amovible 43, en appliquant une pression pour repousser cette joue vers la joue fixe. Une fois la joue 43 repoussée sur la broche d'enfilage 41 au delà des vis 48, on ajuste ces dernières pour tenir la joue en place et les unités sont alors prêtes à être placées dans la cuve. On place les cannettes ou pelotes sur l'unité-témoin, de telle sorte que l'une des extrémités porte contre la joue 43, puis on applique à l'extrémité opposée la joue 60 avec le boulon 61 s'étendant à travers le moyeu 64. Après cela, on visse l'écrou 65 sur le boulon, contre la joue et cette dernière se trouve repoussée vers la joue 43 qui est tenue contre les oreilles 66. A mesure que la joue 60 est ainsi repoussée vers le bas, le support ou porte-pelotes 37 cède sous la pression et se contracte longitudinalement pendant la compression de la masse de fil. On applique une pression suffisante à la joue 60 pour comprimer le fil à un point tel que toutes les parties de la masse présentent la même densité.

Une fois le fils ainsi préparé, on ouvre la porte *a* et on place les unités dans la cuve A. On soulève d'abord le plateau 23, en faisant tourner le volant 18 vers la gauche et on place les joues inférieures des unités dans les douilles 50, puis on les visse dans leurs sièges. On engage ensuite les coussinets-guides 58 sur les goujons 45 des joues 42 et on fait descendre le plateau 23 au moyen du volant 18 pour l'abaisser contre les joues 42. Si on désire appliquer une pression au fil après que les unités sont en place dans la cuve, on fait tourner le volant 18, de façon à amener le plateau 23 à exercer une pression sur les joues 42 afin de comprimer davantage le fil sur les unités fixes et les broches d'enfilage 41 glissent à travers les ouvertures des joues inférieures 43. On comprime le fil qui se trouve sur l'unité libre ou unité-témoin avant de placer cette dernière dans la cuve et, dans certains cas, on a trouvé plus commode de comprimer le fil sur les unités fixes à la densité voulue avant de les mettre en place. On peut y arriver en plaçant les unités dans une presse convenable et en disposant les vis de réglage 48 dans une position telle sur les broches d'enfilage 41, qu'elles se trouvent convenablement placées pour tenir les joues inférieures après que le fil est comprimé au degré maximum requis. Il est également évident que, au lieu d'employer les broches d'enfilage avec des joues supérieures fixes, comme cela est représenté à la figure 2, on pourrait disposer toutes les unités de la même façon que l'unité-témoin, avec un moyen de compression distinct sur chaque broche d'enfilage.

Une fois que les unités sont toutes en position dans la cuve, avec la matière tenue sous compression, on assujettit la porte *a* en place et l'appareil est alors prêt pour la teinture ou autre procédé de traitement. On verse la liqueur de teinture ou autre fluide dans le réservoir de mélange *B*, la valve 80 étant ouverte pour lui permettre de passer dans la chambre de chauffe *C*. On verse de préférence assez de fluide pour remplir tant le réservoir *B* que la chambre *C*. On fait ensuite pénétrer la vapeur dans la chambre *C* par le tuyau 87, en la faisant circuler dans le serpentin qui se trouve à l'intérieur de cette chambre, d'où elle s'échappe par le tuyau 88 qui conduit de préférence à un condenseur. Une fois le fluide porté à la température voulue, on met en route la pompe *D* et le fluide est aspiré par la chambre *C*, par le tuyau 91 et refoulé par le tuyau 92 et le tuyau en T 94 dans le robinet à quatre voies 95, la valve 114 étant fermée. On manœuvre le robinet 96 pour relier l'orifice d'admission qui se trouve au fond et qui part du tuyau en T 95, avec le branchement arrière 103 et le fluide se trouve refoulé, par le tuyau 76, dans la chambre inférieure de la cuve. La pression continue de la pompe oblige le fluide qui se trouve dans cette chambre à s'élever, à travers les orifices des douilles 50 et des joues 43, dans les canaux intérieurs des tubes qui supportent le fil. Une colonne de fluide s'élève ainsi dans le canal intérieur axial de chaque unité et la liqueur est refoulée à travers les parois poreuses des tubes pour rayonner à travers le fil et imprégner toute la masse.

IX. — APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

IX. — **CHAPEAUX (Imperméabilisation des — souples en feutre de poil ou de laine)**, par M. **A. COUDERC** (B. F. 410362). — On prend :

Eau	76,50 p. 100.
Alun de potasse	16,00 —

1° Faire dissoudre au bain-marie en agitant souvent.

Ajouter :

Hydrocarbure de naphte ou suif minéral .	3 p. 100

Laisser pendant environ 2 heures après fusion complète, en ayant soin de brasser très souvent jusqu'au fond.

Ajouter :

Acétate de plomb	4 p. 100

Brasser encore très souvent pendant la fusion.

Retirer et ajouter :

Pétrole.	0,50 p. 100

2° Faire dissoudre à part, au bain-marie, dans une quantité d'eau égale au volume total de la solution précédente, la quantité de gélatine blanche, première qualité, nécessaire à la force d'apprêt que l'on désire, car la gélatine donne le gommage, tout en aidant à l'imperméabilisation.

Mélanger les deux dissolutions et remettre au bain-marie jusqu'à incorporation complète, en agitant très souvent. Cette fusion est assez lente à se produire. Elle est un peu facilitée si l'on remplace une partie de la gélatine par la gomme chapelière ordinaire, mais le degré d'imperméabilisation se trouve de ce fait un peu diminué.

Ce mélange, maintenu à une température d'environ 55 à 75° C., selon l'épaisseur et la perméabilité du feutre, s'emploie comme la gomme ordinaire, en plongeant chaque fois le pinceau jusqu'au fond du vase afin d'éviter le dépôt des matières lourdes.

Pour les têtes à faire plus souples, avoir dans un vase à part la même dissolution moins chargée en gélatine.

Faire pénétrer partout, donner un coup de brosse dure sous le bord et faire sécher.

Les chapeaux sont ainsi, avec une seule manipulation :

1° Imperméabilisés ;

2° Gommés aussi proprement que par le gommage ordinaire.

Ils peuvent rester pleins d'eau pendant quinze à vingt jours sans être traversés. Cette expérience, répétée plusieurs fois sur le même chapeau, donne toujours le même résultat.

La même composition peut être employée pour les étoffes et vêtements, en diminuant ou en supprimant la gélatine, selon que l'on veut donner un peu ou pas du tout d'apprêt.

IX. — **IMPERMÉABILISATION DES FILS ET TISSUS**, par M. **E. V. DICKSON** (B. F. 410749). — Le procédé consiste à dissoudre de la paraffine dans des essences minérales ou autres dissolvants de la paraffine et ensuite à imprégner de cette solution les produits textiles à imperméabiliser. L'essence minérale sert de véhicule à la paraffine pour la faire pénétrer au cœur des fibres textiles et comme l'essence minérale est extrêmement volatile, elle est ensuite éliminée par évaporation, tandis que la paraffine reste fixée dans la fibre textile et ne peut plus en être enlevée.

Par ce procédé on peut obtenir des fils et des tissus imperméables. Pour imperméabiliser les fils, on les imprègne par immersion ou par tout autre moyen de la dissolution précitée. L'essence minérale sert de véhicule à la paraffine pour la faire pénétrer au cœur des fils, puis les fils sont exprimés par tordage, essorage ou autrement pour enlever l'excès de solution et ensuite séchés. L'essence minérale est éliminée par évaporation tandis que la paraffine reste fixée au centre des fibres.

Pour les tissus on peut procéder de deux façons : on peut rendre les fils imperméables avant le tissage au moyen de la solution indiquée et s'en servir pour la fabrication du tissu. Le tissu obtenu avec des fils ainsi préparés est lui-même imperméable puisque l'eau et l'air humide ne peuvent plus pénétrer les fibres qui ont servi à sa confection. Ce procédé pour avoir des tissus imperméables présente encore l'avantage de supprimer le parage des fils de la chaîne, car la paraffine fait elle-même l'office de parement et elle remplit ainsi une double fonction, en agissant comme agent de parage et d'imperméabilisation.

Les fibres textiles peuvent encore être imperméabilisées quand le tissu est confectionné. Il suffit pour cela d'imprégner le tissu de la dissolution de paraffine et d'essence minérale, d'exprimer la dissolution en excédent et de faire sécher en évaporant l'essence minérale.

Les proportions de paraffine et d'essence minérale varieront suivant la nature des fils, tissus ou autres produits textiles.

Ainsi on a trouvé que, pour les fils, toiles et textiles fins, 700 grammes d'essence minérale pour 100 grammes de paraffine constituaient une bonne proportion, tandis que pour les gros textiles 700 grammes d'essence minérale pour 300 grammes de paraffine donnent de bons résultats.

D'ailleurs, ces proportions sont seulement données à titre d'exemple et peuvent largement varier suivant la nature des fils et tissus à traiter. Il a été également trouvé que l'imprégnation se faisait le mieux lorsque la solution de paraffine et d'essence minérale avait une température variant de 40° à 50° C., étant d'ailleurs entendu que ces températures ne sont pas limitatives.

L'invention s'applique largement aux fils et tissus de tous genres, ainsi qu'aux filets, cordes, cordages, etc., quelle que soit d'ailleurs la nature des fibres textiles qui ont servi à les fabriquer, lin, chanvre, jute, ramie, coton, etc.

Lorsqu'il s'agit de filets de pêche et autres cordages destinés à séjourner plus ou moins longtemps dans l'eau, on a trouvé avantageux d'ajouter à la dissolution de paraffine et d'essence minérale de l'huile de lin cuite dans la proportion de 10 à 20 p. 100. On peut aussi ajouter du caoutchouc qui se dissout bien dans l'huile de lin.

Bien que dans ce procédé d'imperméabilisation il soit fait usage d'essence minérale les fils et tissus traités ne conservent aucune odeur, parce que l'essence s'évapore complètement en laissant la paraffine fixée. Toutefois s'il restait des traces d'odeur, on les ferait disparaître complètement en plongeant les fils et tissus dans un bain préparé avec le produit connu sous le nom de « Gomme Tragasol ».

IX. — **SOIE (Procédé pour donner le craquant de la — aux étoffes de coton mercerisé après teinture aux colorants soufrés)**, par la *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron* (B. F. 410937). — On peut donner le craquant de la soie aux étoffes de coton mercerisé en les savonnant et en leur faisant subir un avivage subséquent par les acides. Lorsque les étoffes ont été teintes avec des colorants soufrés, elles sont d'abord débarrassées de l'acide. Dans cette opération, on libère l'acide des matières colorantes soufrées en question, dont le soufre est oxydé partiellement peu à peu ou rapidement, suivant les cas, et est transformé en acide sulfurique qui affaiblit ou détruit les fibres de coton, lors d'un emmagasinage prolongé, lors du décatissage, du pressage à chaud et de l'apprêt. Pour éviter cet affaiblissement, on a proposé une addition de 5 à 10 grammes d'acétate de soude, de formiate de soude, de borate de soude et de wolframate de soude par litre de bain d'acide acétique (10 grammes d'acide acétique par litre). Ces quantités d'acétate de soude empêchent partiellement l'affaiblissement du coton, ainsi que le prouvent les chiffres suivants : un écheveau de coton teint au colorant soufré noir perdait, après qu'on lui eût donné le craquant avec l'acide acétique (10 grammes par litre), 75,82 p. 100 de sa résistance primitive, et après le vaporisage subséquent (pendant une heure à 1 atmosphère et demie), 30,42 p. 100 avec une addition de 5 grammes d'acétate de soude par litre de bain d'acide, et 8,59 p. 100 avec une addition de 10 grammes d'acétate de soude. Pour conserver toute la résistance de la fibre de coton, il fallait ajouter encore plus d'acétate de soude au bain d'acide. En ajoutant de si grandes quantités d'acétate de soude, on ne peut plus obtenir le craquant de la soie. En ajoutant 10 grammes d'acétate de soude par litre, on peut avoir un craquant très faible ; en ajoutant 15 grammes, on n'a rien du tout.

Les formiates se comportent comme les acétates.

En ajoutant 5 à 10 grammes par litre de bain, le coton n'est pas assez protégé, mais en ajoutant 20 grammes de formiate par litre, le coton est complètement protégé, mais alors le craquant de la soie disparaît.

En ajoutant des borates, par exemple du borate de soude, au bain acide, on n'obtient pas assez de craquant et même en ajoutant 50 grammes de borate de soude par litre de bain d'avivage, le coton n'est pas complètement protégé.

En ajoutant des wolframates, notamment du wol-

fraîmate de soude, par exemple 10 grammes, au bain d'avivage, on obtient un craquant suffisant, mais la fibre perd de la résistance, même en ajoutant 50 grammes par litre de bain d'avivage.

A l'avivage connu du coton par l'acide borique, après teinture aux colorants soufrés, la fibre perd de sa résistance et le craquant n'est pas suffisant.

Pour donner le craquant de la soie au coton mercerisé, après teinture, on a aussi employé l'acide lactique et l'acide tartrique. Mais ces deux acides affaiblissent bientôt le coton teint avec les colorants soufrés et la fibre perd peu à peu de sa résistance. Si l'on ajoute par exemple de l'acide tartrique (10 grammes par litre), le coton mercerisé, après la teinture au colorant soufré noir, perd 67 p. 100 de sa résistance et, en ajoutant de l'acide lactique, il en perd 59 p. 100. On ne peut donc employer ces procédés pour donner le craquant de la soie au coton mercerisé, après teinture avec les colorants soufrés, tout en conservant toute sa résistance.

Or, on a trouvé que l'acide lactique et l'acide tartrique donnent un craquant parfait, même si l'on ajoute une quantité suffisante de sels de ces deux acides, ou si l'on neutralise suffisamment ces acides par un alcali, de manière à protéger complètement le coton contre le danger d'affaiblissement.

La quantité d'acide qu'il faut neutraliser ou la quantité de lactate ou de tartrate qu'il faut ajouter au bain d'acide dépend de l'intensité de la teinture, de la matière colorante soufrée employée, et de la quantité d'acide employé. Si l'on emploie par exemple 5 grammes d'acide lactique par litre, avec une teinture de 10 p. 100 de noir-thioxine, pour donner le craquant au coton, il faudra employer environ 15 grammes de lactate, ou, pour 17 grammes d'acide lactique par litre, 7 grammes de soude calcinée, ou 22,4 grammes de soude caustique à 30° B.

Comme les acides et les sels employés dans les procédés mentionnés ci-dessus ne sont pas à même de donner le craquant de la soie au coton mercerisé après teinture aux colorants soufrés, sans en affaiblir la résistance, on ne pouvait pas prévoir l'effet spécial des acides ou des sels employés ici, effet consistant à donner le craquant de la soie au coton, tout en conservant toute sa résistance. Pour expliquer ce nouveau procédé, on donnera les exemples suivants :

Exemple 1. — On teint 25 kilogrammes de filé de coton mercerisé de la manière ordinaire, avec un noir de soufre, par exemple avec du noir-thioxine RTo, on rince, et on savonne pendant une demi-heure en employant de 5 à 10 grammes de savon de Marseille par litre. Après le savonnage, on essore et on passe alors dans un bain contenant 17 grammes d'acide lactique et 7 grammes de soude ou 22,4 grammes de soude caustique à 30° B. par litre. Dans ce bain partiellement neutralisé, on fait passer le coton pendant 15 à 20 minutes et alors on l'essore sans le rincer et on le sèche. Le coton ainsi préparé a acquis un craquant et sa résistance originale n'est altérée ni par un emmagasinage prolongé, ni par vaporisation sous pression. Au lieu d'acide lactique et de soude ou lessive de soude, on peut employer 5 grammes d'acide lactique et 15 grammes de lactate pour obtenir le même effet.

Exemple 2. — On procède comme dans le premier exemple; seulement on emploie ici, au lieu d'acide lactique, 21,3 grammes d'acide tartrique et 11,5 grammes de soude calcinée ou 36,7 grammes de soude caustique à 30° B. par litre de bain d'acide, ou bien aussi 5 grammes d'acide tartrique et 25 grammes de tartrate par litre.

IX.— **TISSUS (Couche mince et transparente — résistant au lavage et au repassage)**, par MM. **J. ECK et fils** (B. F. 413007). — Le procédé pour produire sur des tissus une couche protectrice mince et transparente pouvant résister au lavage et au repassage poursuit le but connu de protéger les effets de pression sur les tissus (par exemple le brillant de soie obtenu par pression), de manière que les effets de pression soient conservés invariables même sous l'action de l'humidité ou de l'eau et de la chaleur, que l'on emploie en général pour la pression ou pour le repassage.

La couche protectrice est formée par une dissolution à réaction acide de gélatine de colle, de caséine) et d'aldéhyde formique, l'acide de la couche protectrice étant ensuite neutralisé d'une manière appropriée.

La dissolution de gélatine et d'aldehyde formique est préparée à un degré de concentration aussi élevé que possible pour former une masse très épaisse très peu coulante. L'aldéhyde formique à employer, qui a une faible réaction alcaline quand il est fraîchement préparé, est sensiblement acidulé par un acide organique. On empêche ainsi la formation de la masse gélatineuse connue qui est insoluble dans l'eau et ne peut pas être répartie uniformément à la surface de la matière fibreuse.

La dissolution acidulée de gélatine et d'aldéhyde formique ne peut être répartie sur le tissu d'une manière absolument uniforme et en couche très mince.

On fait de suite passer le tissu finement recouvert de cette manière, sur des vapeurs alcalines (de préférence de l'ammoniaque), de sorte que la couche protectrice encore soluble dans l'eau est rendue insoluble dans l'eau par la neutralisation de l'acide.

Dans l'application pratique de ce procédé la combinaison insolubie dans l'eau n'est donc produite que sur le tissu même.

La couche protectrice peut aussi être appliquée par endroits seulement sur le tissu, de sorte que le brillant ne se trouve protégé qu'aux endroits recouverts, tandis qu'aux endroits non recouverts on peut l'enlever par la vaporisation ou par le lavage.

IX. — **FILS DE COTON (Procédé pour annihiler les inconvénients du duvet des —**, par M. **MURAI** (B. F. 411701). — Le fil de coton simple, sans flambage, qui arrive de n'importe quelle filature de coton, est couvert de petites fibres semblables à des cheveux, connues techniquement sous le nom de duvet, qui ne peuvent être enlevées, même par les procédés ordinaires de mercerisage et qui empêchent sa surface d'avoir l'aspect doux et analogue à de la soie. Le but de cette invention est de donner au fil simple la même douceur que les fils doubles acquièrent par flambage et l'apparence de soie ou de fils lustrés aux fils doubles qui sont déjà flambés.

La méthode faisant l'objet de l'invention est la suivante :

On prépare une solution de « Konnyaku » substance analogue à l'amidon) dans de l'eau seule ou dans un mélange d'eau et d'alcool, on ajoute de la glycérine et on applique cettte solution avec un appareil convenable à la surface du fil de coton préalablement dégraissé, puis on le frotte soigneusement jusqu'à ce que tous les poils aient disparu. Le fil tendu est alors immergé pendant vingt ou trente minutes dans une solution concentrée de soude caustique (froide ou chaude). Après que le fil a été mercerisé et lavé, on le passe dans une solution acide destinée à neutraliser l'alcali qui reste et finalement on le lave à grande eau.

Le duvet qui causait la rudesse de la surface du fil

est parfaitement adouci par le « Konnyaku », qui devient insoluble et dont la transparence augmente grâce à ce traitement alcalin ; le fil ainsi préparé a une apparence plus douce et plus lustrée que le fil simple flambé plusieurs fois ou que le fil double qui a été flambé une fois ; son lustré est aussi supérieur à celui du fil de coton mercerisé à la façon ordinaire. Non seulement le fil devient plus résistant à la tension, mais encore il ne perd pas son lustré et son duvet ne reparaît pas quand il est soumis aux diverses opérations du lavage, blanchissage, teinture, tissage et finissage. De plus, au point de vue du poids et du toucher, il n'y a pas de différence entre ce fil et un fil lustré ou de la soie. Suivant le degré d'application de la solution de « Konnyaku » et la quantité de glycérine ajoutée, on peut obtenir un fil de coton lustré de la douceur que l'on veut. On a trouvé aussi que le procédé perfectionné a donné de bons résultats quand il est appliqué à différentes fibres végétales et à des étoffes tissées.

IX. — **SOIES CHARGÉES A L'ÉTAIN (Modifications dues à l'action de la lumière)**, par M. G. GIANOLI (*Chem. Zeit.*, **34**, p. 105, 1910).

Les recherches antérieures avaient montré que la soie chargée à l'étain devient moins solide après exposition à la lumière, et réagit avec le chlorure mercurique. Cette réaction n'est pas due à la présence des composés stanneux, mais plutôt aux produits de décomposition de la soie résultant de l'hydrolyse et de l'oxydation de la fibroïne. Ces produits de décomposition sont solubles dans l'eau ; ils renferment de l'ammoniaque et d'autres dérivés azotés. Lorsque la soie chargée à l'étain est exposée à la lumière dans le vide ou au sein d'un gaz indifférent, elle ne perd ni sa force, ni son élasticité ; mais elle est fortement altérée dans l'air humide.

P. CARRÉ.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 5 JUILLET 1910 [1]

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ *a*. — *Minéraux*.

Perfectionnements aux procédés de production d'une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal [*British cellulose syndicate L^d et V. E. Mertz*] (B. F. 411592, 15 janvier-20 juin 1910.) Analysé p. 262).

Production d'hydrosulfites secs parfaitement stables [*Badische*] (5e add. 10244, 5 janvier-23 juin 1910, au B. F. 341718) (Analysé p. 261).

Procédé pour la production d'hydrosulfite anhydre [*L. Cassella et Cie*] (B. F. 413032, du 15 mai 1909-2 juillet 1910.) (Analysé p. 262).

Procédé pour décolorer la glycérine [*Badische*] (B. F. 410824, 30 déc. 1909-31 mai 1910) (analyse page 263).

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ B. — *Organiques*.

AZOÏQUES. — **Production de matières colorantes azoïques tirant directement sur le coton** [*F. Bayer*] (B. F. 411325, du 6 janv.-14 juin 1910).

Le colorant : *m*-phénylénediamine acétylée + 2 amino-8-naphtol-6-sulfo est désacétylé par le carbonate de soude. On tétrazote et copule avec la *m*-phénylénediamine.

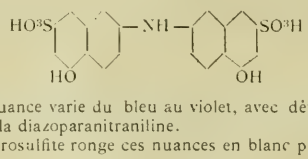
Le colorant formé teint le coton en brun rouge intense, devenant plus foncé et plus solide au lavage par un traitement à la *p*-nitraniline.

Production de nouveaux colorants substantifs polyazoïques [*Soc. ind. chim.*] (B. F. 412084, du 24 avril 1907-2 juillet 1910).

Le colorant : *p*-xylidine + *m*-amino-benzoyl 2-5 amino-naphtol-7-sulfonique + *m*-amino phényl-5-pyrazoline-3-carboxylique, teint le coton en rouge jaune pur. Un développement au β-naphtol augmente la solidité au lavage et aux acides.

Procédé de production de nouveaux colorants, les produits qui en résultent et le procédé de développer ces couleurs sur la fibre [*F. Bayer*] (B. F. 411599, du 15 janvier-20 juin 1910).

Colorants : phénylène ou toluylène diamine monoacidylés + 2.2 dinaphtylamine 5.5 dioxy 7.7 disulfo.



La nuance varie du bleu au violet, avec développement à la diazoparanitraniline.

L'hydrosulfite ronge ces nuances en blanc pur.

Procédé de production de matières colorantes azoïques pour le coton en partant des sulfo-*m*-diamine dicarbonyl-dioxy-dinaphtylamines disulfoniques [*C. Jäger*] (B. F. 412138, du 10 janvier-4 juillet 1910).

Les *m*-diamines sulfoniques s'unissent aux aminonaphtols en présence de phosgène pour donner des urées doubles avec 2OH et 3SO³H. Ces urées se copulent avec 2 molécules d'un diazoïque, en donnant des colorants substantifs allant de l'orangé au rouge bleu et résistant bien aux acides.

Production de nouveaux colorants substantifs polyazoïques [*Soc. Ind. Chim.*] (B. F. 412084, du 24 avril 1909-2 juillet 1910).

Ex. : *p*-xylidine + *m*-aminobenzoyl ; 2 : 5 aminonaphtol-5-sulfo + *m*-aminophényl 5 pyrazoline 3 carbonylique. Le colorant teint le coton mordancé en rouge jaune, qui, développé au β-naphtol, est solide au lavage et aux acides.

AZOÏQUES-LAQUES. — **Procédé pour la préparation de laques** [*F. Bayer*] (B. F. 411938, 25 janvier-29 juin 1910).

(1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres-coupons internationaux.

22 kgr. 200 β-naphtol 5 sulfo sont dissous dans l'eau renfermant
15 kgr. carbonate de sodium.
On ajoute, en remuant
11 kgr. 600 chlorure de baryum et le dérivé diazoïque de
17 kgr. chlorhydrate de naphtylamine.

La laque formée n'est pas soluble dans l'huile.

TRIPHENYLMETHANE. — **Colorants au chrome de la série du triphénylnaphthylméthane** [*F. Bayer*] (B. F. 411306, du 5 janvier-14 juin 1910).

On chauffe à 100° C. 8 k. 200 diméthyl-formanrine-dicarboxylique (acide méthylène di o. crésotique, acide acétique anhydre) 4 kilogrammes diéthylaniline et 4 kilogrammes diéthylaniline, en agitant.

Le leuco est précipité; on l'oxyde en le dissolvant dans 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré et ajoutant la quantité nécessaire de nitrite de sodium.

Le colorant teint la laine en violet, fonçant par chromatage.

Colorants au chrome de la série du triphénylméthane [*F. Bayer*] (B. F. 411709, du 19 janvier-24 juin 1910).

On condense à 20-45° C. :
21 kgr. 100 méthylène *o*-crésotique
13 kgr. » 2-6 dichlorophénol ; en présence de
320 kgr. acide sulfurique et la quantité de nitrosyl sulfurique jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses.

L'amine dicarbonylée formée teint la laine, sur bain acide, en rouge écarlate devenant rouge framboise par chromatage.

ANTHRACÈNE. — **Production de nouveaux colorants de la série anthracénique, ainsi que de nouvelles matières premières servant à leur fabrication** [*Société ind. chim.*] (B. F. 411750, du 17 avril 1909-24 juin 1910).

En traitant l'anhydride phtalique par l'α-chloronaphtalène en présence de chlorure d'aluminium, on obtient le chloro-naphtoylbenzoïque qu'on transforme par l'acide sulfurique, à 90-100° C. en chloro-naphtoanthraquinone, puis par le gaz ammoniac en amino-naphtoanthraquinone.

L'amino-naphtanthraquinone traitée par le pentachlorure d'antimoine et le nitrobenzène donne un colorant qui, par l'hydrosulfite, fournit une cuve teignant le coton en nuances gris bleuâtre.

Le colorant bromé fournit ainsi un gris bleuâtre solide au lavage, à la lumière et au chlore.

COLORANTS SULFURÉS. — **Procédé pour la production de colorants teignant la fibre végétale** [*L. Cassella*] (B. F. 412012, du 22 avril 1909-1er juillet 1910).

Le brevet 40022 décrit des colorants résultant de l'action de polysulfures sur les produits de condensation du carbazol avec le *p*-nitrosophénol. En remplaçant le carbazol par ses dérivés substitués dans le groupe imino, on obtient ainsi des produits de condensation analogues à l'imino-phénol. En introduisant du soufre dans ces produits, on a des colorants qui, au lieu de teindre en bleu foncé comme ceux du brevet 40022, teignent en bleu pur à bleu verdâtre, solide à la lumière, au lavage et au chlore.

OXAZINES. — **Procédé de production d'un nouveau colorant de la série des oxazines et de son dérivé leuconique** [*F. Bayer*] (2e add. 12053, du 7 janvier-5 juillet 1910, au B. F. 369835).

Au lieu de la gallocyanine, on prend la diéthylgallocyanine (nitrosodiéthylaniline + acide gallique). Le leuco formé fournit une laque de chrome plus pure et plus bleue que celle du brevet principal.

§ C. — *Naturelles.*

Matières colorantes obtenues par le traitement des bruyères [*X.-F. Debedat*] B. F. 410559 (Analysé p. 263).

(1re add. 11977, du 24 décembre 1909-10 juin 1910, au B. F. 410559).

Les produits colorants extraits des bruyères par les alcalis sont des *phlobaphènes* satellites du tannin particulier des éricacées ou « érici-tannin ».

Cet érici-tannin s'obtient par simple ébullition des éricacées (bruyères) avec de l'eau pure.

IV. — FIBRES TEXTILES

§ B.— *Artificielles.*

Cellulose hydratée purifiée et ses moyens de fabrication [*A. Pellerin*] (B. F. 410776, 28 déc. 1909-30 mai 1910). (Analysé p. 265).

IX.— APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

Procédé pour donner le craquant de la soie aux étoffes de coton mercerisé après teinture aux colorants soufrés [*Chem. fab. Griesheim Elektron*] (B.F. 410937, 19 oct. 1909-2 juin 1910). (Analysé p. 269).

IMPERMÉABILISATION. — **Produit antiseptique et hydrofuge servant à imperméabiliser le papier, le carton, les étoffes et autres matières analogues** [*C.-H. Courmont*] (B. F. 410230, du 11 déc. 1909-14 mai 1910).

Imperméabilisation des fils et tissus [*E.-V. Dickson*] (B. F. 410749, du 28 déc. 1909-27 mai 1910). (Analysé p. 269).

CHAPEAUX. — **Procédé d'imperméabilisation des chapeaux souples en feutre de poil ou de laine ainsi que des étoffes** [*A. Couderc*] (B. F. 410362, du 14 déc. 1909-19 mai 1910). (Analysé p. 268).

§ B. — *Machines et appareils.*

Appareil de séchage pour tissus [*C. Gilmore*] (B. F. 408528, 5 octobre 1909-29 mars 1910.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année — N° 166. — Tome XIV — 1er Octobre 1910

NOTE SUR L'HYDROSULFITE DE SOUDE FORMALDÉHYDE ET SUR LES PROGRÈS RÉALISÉS PAR SON APPLICATION DANS L'INDUSTRIE DE LA TOILE PEINTE

Par MM. LUCIEN BAUMANN et G. THESMAR (1).

I. Généralités.

Le fait est rare, dans les annales de l'industrie de la toile peinte, qu'un produit nouveau apparaissant sur le marché se soit attiré, aussi spontanément, les faveurs unanimes du monde industriel, comme cela fut le cas pour l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Aujourd'hui que, dans un élan prodigieux et triomphant, ce produit a conquis, dans le domaine de l'impression, la place saillante qu'il doit à ses qualités uniques, il ne nous paraît pas sans intérêt d'embrasser d'un regard rétrospectif le chemin parcouru depuis sa découverte, de nous remémorer ses origines et ses débuts, et de passer en revue les anciens procédés qu'il a remplacés et les nouvelles fabrications auxquelles il a donné le jour.

Ce succès étonnant et si rapide, cependant, n'est pas dû au hasard, et il est aisé d'en trouver l'explication. C'est qu'en effet l'apparition de l'hydrosulfite-formaldéhyde répondait à un besoin urgent de l'industrie et comblait une lacune, dont elle se ressentait péniblement depuis longtemps déjà, et surtout depuis l'introduction des colorants azoïques. Il manquait un produit stable, inactif à la température ordinaire, inoffensif pour la fibre végétale, mais capable, dans des conditions voulues, de développer des propriétés fortement réductrices, susceptibles de produire des enlevages sur les teintures azoïques mentionnées.

Ce problème, l'hydrosulfite-formaldéhyde l'a résolu au delà de toute attente. De plus, il a réalisé la stabilisation des hydrosulfites, vainement recherchée depuis si longtemps, et qui n'avait pas trouvé de solution satisfaisante par la découverte des hydrosulfites solides.

Venant ainsi à un moment particulièrement propice, l'hydrosulfite-formaldéhyde trouvait à sa disposition un champ d'action des plus vastes, qui, par la suite, ne fit que s'étendre par la création de toute une série de fabrications nouvelles et inédites. Tout porte à croire qu'à l'heure qu'il est, cet agent précieux n'a pas encore atteint le point culminant de sa course victorieuse. Son importance croît de jour en jour, si bien que ce produit, par les services qu'il rend journellement à notre industrie, en est devenu un des auxiliaires les plus indispensables.

Mais il n'y a pas que l'industrie de la toile peinte qui ait su tirer profit de l'hydrosulfite-formaldéhyde. Grâce à ses propriétés énergiques et à l'absence de sel métallique dans ses produits de réaction, ce corps a déjà fait son entrée dans la pratique du laboratoire. Il a même trouvé certains emplois dans la grande industrie chimique et dans l'industrie des matières colorantes, et il est à prévoir que, dans ces domaines également, ses applications, qui actuellement ne sont limitées que par des raisons pécuniaires, se feront de plus en plus nombreuses.

II. Historique.

Les hydrosulfites furent découverts en 1869, par Paul Schutzenberger (2). Il les obtint par l'action du zinc sur les bisulfites, en étudia soigneusement les intéressantes propriétés et leur attribua la formule $MeHSO_2$ (où Me signifie un métal monovalent).

En 1871, en commun avec F. de Lalande (3), il les appliqua à la préparation d'une cuve d'indigo, qui ne tarda pas à se répandre largement dans l'industrie.

Une étude scientifique approfondie sur les hydrosulfites fut publiée, en 1881, par A. Bernthsen (4), qui démontra que la véritable formule de ces corps est $Me_2S_2O_4$. Cette formule fut confirmée par les travaux ultérieurs de Nabl (5), de Bernthsen et Bazlen (6), de Moissan (7) et enfin de Bazlen (8), qui tous analysèrent des hydrosulfites à l'état solide.

Les premiers progrès pratiques réalisés dans l'étude des hydrosulfites stables depuis la belle découverte de Schutzenberger sont dus aux recherches de J. Grossmann, d'une part, et de A. Bernthsen et Bazlen, d'autre part.

Tandis que le chimiste anglais mettait en relief, dès 1898 (9), la stabilité relative des hydrosulfites peu solubles et insolubles, tels que les sels de calcium, de baryum, de zinc et de plomb, les travaux de M. Bazlen aboutissaient, après de longues et minutieuses recherches, pour la première fois à une fabrication vraiment industrielle d'hydrosulfites solides presque purs et d'une bonne stabilité. Son procédé, qui fait l'objet de plusieurs brevets pris par la Badische Anilin- und Soda-

(1) *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1910, p. 59.
(2) *Comptes rendus*, *60*, 196.
(3) Brevet français du 23 octobre 1871.
(4) *Liebig's Annalen*, *208*, 142 et *211*, 285.
(5) *Monatshefte de Vienne*, *20*, 679.
(6) *Berichte*, *33*, 126.
(7) *Comptes rendus*, *135*, 647.
(8) *Berichte*, *38*, 1057.
(9) J. Grossmann, E. P. 21126, du 7 oct. 1898.

Fabrik en 1899 et 1900 (1), consiste, en principe, à précipiter les hydrosulfites en saturant leur solution concentrée par le sel marin, et à les sécher ensuite par des lavages répétés avec de l'alcool, de l'acétone, etc.

Dès 1900, des produits fabriqués de cette manière étaient mis en vente par la Badische, généralement en pâte alcoolique, sous forme soit d'hydrosulfite de sodium, soit d'hydrosulfite-zinco-sodique. Un échantillon de produit sec, exposé à titre de nouveauté scientifique et technique dans la section chimique de l'Exposition universelle de Paris, avait excité la curiosité et l'admiration générale des visiteurs compétents.

Suivant la même voie, les Farbwerke Hœchst firent breveter, en 1901 (2), un hydrosulfite de zinc peu soluble, en pâte, et L. Descamps, en 1902 (3), un hydrosulfite de calcium insoluble qui, sous le nom de « Redo », fut recommandé pour le montage des cuves d'indigo et reçut, en outre, une importante application pour l'épuration des sirops dans les raffineries de sucre.

C'est cet hydrosulfite de zinc de Hœchst que nous employions, en 1902, dans la manufacture Emile Zundel (4), pour des enlevages sur soie, et que nous cherchions à appliquer également à l'enlevage du rouge para-nitraniline sur coton.

Au cours de ces recherches, nous fûmes amenés à essayer d'augmenter la stabilité de la couleur d'impression par addition de certains corps, tels que la formaldéhyde, préconisée par les Farbwerke Hœchst (5) pour le rongeant à la poudre de zinc et au bisulfite. Nous fûmes surpris de constater — du moins en apparence — la disparition subite et complète des propriétés réductrices du produit, mais, en en recherchant la cause, nous pûmes constater que l'hydrosulfite était non pas détruit, mais au contraire combiné à la formaldéhyde sous forme d'un corps chimique stable et nettement défini, l'hydrosulfite-formaldéhyde.

L'hydrosulfite de soude-formaldéhyde est décrit pour la première fois et nettement identifié comme combinaison chimique dans le pli cacheté du 15 décembre 1902, déposé à la Société industrielle de Mulhouse (6), par la Société Emile Zundel de Moscou, et c'est donc à cette maison que revient la priorité scientifique de la découverte (7), ainsi que cela fut établi par le comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse.

La Société Emile Zundel céda la découverte de l'hydrosulfite-formaldéhyde et ses procédés d'application aux Farbwerke Hœchst, qui demandèrent le brevet allemand (8) à la date du 25 février 1903, et qui lancèrent, peu de temps après, la nouvelle combinaison sous le nom d'hydrosulfite *NF*.

A peu près à la même époque que la maison Zundel, M. L. Descamps, à Lille, cherchait à augmenter par diverses additions la stabilité de son Redo, afin de pouvoir l'appliquer aux enlevages par impression (1). C'est à ce moment que M. C. Kurz (2) lui communiqua son observation que l'addition de formaldéhyde aux hydrosulfites, ainsi qu'au Redo, dans la couleur d'enlevage, permettait de sécher et d'obtenir des enlevages sur rouge para-nitraniline, sur couleurs diamines, etc. En poursuivant l'étude de cette réaction, M. Descamps et ses collègues constatèrent la formation des combinaisons formaldéhydiques, pour lesquelles ils demandèrent les brevets français et anglais à la date du 23 février 1903 (3).

M. Descamps céda la licence de ses brevets à la Manufacture Lyonnaise des matières colorantes, à Lyon, succursale de la maison Cassella, de Francfort, qui, dans les premiers mois de 1904, mit en vente l'hydrosulfite-formaldéhyde sous le nom de Hyraldite A.

III. Constitution.

Les premiers hydrosulfites de soude-formaldéhydes fournis en 1903 et 1904 par l'industrie chimique étaient loin de posséder la pureté désirable. Outre la présence de diverses impuretés, telles que des carbonates ou des sulfures, ces produits étaient de composition très irrégulière et contenaient notamment des quantités toujours variables de combinaison active.

Désireux d'élucider la question de la constitution de ce corps encore inconnu et d'en déterminer les propriétés physiques et chimiques, nous en entreprîmes, en collaboration avec M. Frossard, une étude approfondie, dont les résultats furent publiés en octobre 1904 (4).

Nous démontrâmes dans ce travail que le produit commercial est essentiellement constitué par un mélange, à parties presque égales, de deux corps, dont l'un, le bisulfite-formaldéhyde, ne possède aucun pouvoir rongeant, tandis que l'autre, le véritable hydrosulfite-formaldéhyde, représente le principe actif du mélange. C'est ce corps que nous avons pu isoler à l'état de pureté et dont nous avons déterminé la formule chimique, qui est $CH_2O, NaHSO_2 + 2\,H_2O$.

Le mécanisme de la réaction entre l'hydrosulfite et la formaldéhyde est donc le suivant :

$$(Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O) + 2\,CH_2O + 2\,H_2O = (CH_2O, Na\,HSO_2 + 2H_2O) + (CH_2O, Na\,HSO_3 + H_2O).$$

Il en résulte qu'il faut admettre comme parfaitement établie l'existence d'un acide H_2SO_2, fait que nous soulignons spécialement dans le même mémoire (5). M. Bernthsen, ayant établi sa formule $Na_2S_2O_4$ pour l'hydrosulfite de soude séparé de sa solution par addition de sel marin, admet comme certaine la formule $H_2S_2O_4$ pour l'acide hydrosulfureux, et considère le corps

(1) B. A. S. F., B. F. 293192, du 9 oct. 1899. Préparation d'hydrosulfites en solution et à l'état solide et addit. du 17 janv. 1900. B. F. 304735, du 22 oct. 1900 (Procédé pour rendre stables les hydrosulfites solides).

(2) Farbwerke Hœchst, B. F. 311938, du 19 juin 1901.

(3) L. Descamps, B. F. 320227, du 5 avril-5 déc. 1902.

(4) Pli cacheté du 7 oct. 1902 de la Manufacture Emile Zundel et de ses collaborateurs, MM. Ch. Schwartz, L. Baumann, Ch. Sonder et G. Thesmar. *Bull. de la Société industrielle de Mulhouse*, 1904, p. 43.

(5) *Kurzer Ratgeber für die Anwendung der Teerfarbstoffe der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning*, Hœchst, 1901, p. 141.

(6) *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1904, p. 48.

(7) Rapport H. Schmid, *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1904, p. 68.

(8) Farbwerke Hœchst, B. F. 17323, du 25 fév. 1903.

(1) L. Lefèvre, *Revue des mat. col.*, 1905, p. 102.

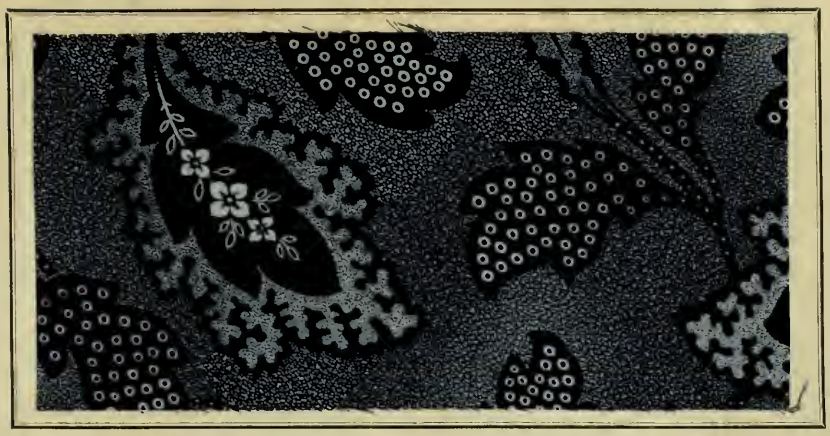
(2) C. Kurz, pli cacheté du 1er décembre 1902. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1904, p. 46.

(3) L. Descamps, B. F. 337530, du 23 fév. 1903-13 avril 1904.

(4) L. Baumann, G. Thesmar et J. Frossard. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1904, p. 348, et *Revue générale des matières colorantes*, 8, 354.

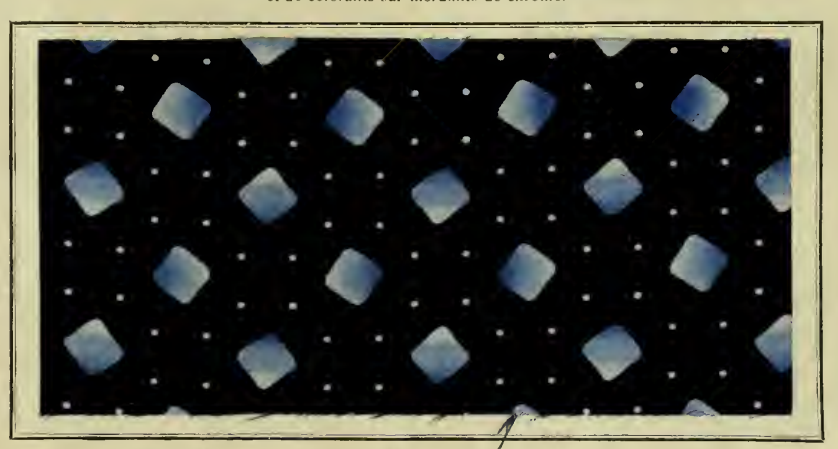
(5) L. Baumann, G. Thesmar et J. Frossard, *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1904, p. 358.

Nous en avions tiré la conclusion que les vrais hydrosulfites, à l'état de sels simples — encore inconnus, — devaient se déduire de cet acide H_2SO_2, conformément à la formule de P. Schützenberger. Mais tant que de pareils corps des formules brutes $Me\,HSO_2$ ou Me_2SO_2 n'auront pas été isolés, cette hypothèse ne pourra être admise comme définitive.



N° 1. — Indigo rongé à l'hydrosulfite-formaldéhyde.

N° 2. — Indigo rongé à l'hydrosulfite-formaldéhyde, avec fixation simultanée de *bleu indanthrène*, de colorants *algol* et de colorants sur mordants de chrome.



N° 3. — Indigo rongé a l'hydrosulfite-formaldéhyde, avec fixation simultanée de bleu indanthrène.

H_2SO_4 comme un nouvel acide, qu'il nomme acide sulfoxylique, ses sels sont nommés sulfoxylates et le corps $CH^2O.NaHSO_2 + 2H_2O$ sulfoxylate de soude-formaldéhyde.

C'est sous ce nom que l'on désigne aujourd'hui le produit en question, bien que, dans le langage technique, le terme plus simple d'hydrosulfite-formaldéhyde soit plus couramment usité.

Ayant ainsi déterminé la nature de l'hydrosulfite-formaldéhyde, nous insistions sur les grands avantages que présenterait pour les applications industrielles l'emploi d'un produit aussi pur et aussi concentré que possible.

Quelques mois après notre publication, parut dans les *Berichte* (38, p. 1069) un mémoire de MM. Reinking, Dehnel et Labhardt, chimistes de la Badische Anilin- und Soda-Fabrik, traitant des combinaisons de la formaldéhyde avec les bisulfites et les hydrosulfites. Il ressort de ce travail qu'à la fabrique badoise on avait également réussi à obtenir le sulfoxylate-formaldéhyde.

Ce fut la Badische qui, la première, fabriqua pour l'industrie un produit de qualité supérieure et de concentration « double », contenant jusqu'à 90-95 p. 100 de combinaison pure. Il fut lancé en février 1905 comme « Eradite C » et prit plus tard le nom de Rongealite C. Il fut suivi, en 1906, de l'hydrosulfite NF concentré, des Farbwerke Hœchst, et de l'Hyraldite C extra, de Cassella. Ces produits concentrés sont consommés aujourd'hui en grandes quantités, à l'exclusion presque complète des produits de titre inférieur.

Des essais n'ont pas manqué, en vue de préparer des combinaisons similaires de l'hydrosulfite avec les réactifs les plus variés. Ainsi, les Farbwerke (1) ont breveté des hydrosulfites-cétones obtenues par condensation avec l'acétone ou la méthyle-éthyle-cétone; la Société pour l'industrie chimique de Bâle (2), des produits de combinaison de l'hydrosulfite de soude avec les anhydro-formaldéhyde-aniline, -anisidine, -toluidine, -xylidine, etc.

Tous ces produits, qui, selon les inventeurs, devaient se distinguer par des qualités exceptionnelles, sont restés jusqu'à ce jour sans aucune application.

IV. Applications de l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Les applications de l'hydrosulfite-formaldéhyde en impression peuvent être divisées en deux catégories principales, selon qu'il s'agit de fixer à son aide un colorant à l'état de leuco composé ou de produire un enlevage par réduction sur un fond teint.

A. — *Applications de l'hydrosulfite-formaldéhyde pour la fixation des colorants en impression directe.* — Pour cette fabrication, les colorants qui entrent principalement en ligne de compte, sont ceux qui forment des leucodérivés solubles dans les alcalis et qui possèdent, à cet état, une affinité prononcée pour la fibre. L'indigo en est le prototype par excellence, aussi est-ce sur lui que portèrent nos premiers essais (3).

De nombreux brevets ont été demandés pour la fixation de l'indigo et de colorants similaires par l'hydrosulfite-formaldéhyde. Nous ne mentionnerons que le procédé des Farbwerke Hœchst (4), recommandant de fortes quantités d'alcali caustique, et le brevet de la Badische (1), qui préconise, au contraire, l'emploi d'alcalis faibles, tels que le blanc de zinc, le sulfite de soude, la magnésie, le carbonate de zinc, le sulfure de zinc, etc.

Nous avons acquis l'expérience que l'alcali caustique — en quantité modérée — s'impose lorsqu'il s'agit d'obtenir des nuances foncées, tandis que, pour les nuances moyennes et claires, le carbonate de soude (2) et même des alcalis plus faibles encore sont parfaitement suffisants.

Outre l'indigo, il convient de mentionner, comme colorants se fixant par l'hydrosulfite-formaldéhyde en milieu plus ou moins alcalin, une série d'autres produits, tels que les indigos bromés et les bleus Ciba, les rouge et écarlate thioindigo, le rouge hélindone, le rouge pour cuve B, le rouge et les violets Ciba, et enfin les colorants de la classe des indanthrènes, comme le bleu-, les jaunes-, le violet-, le gris-, le brun indanthrène et d'autres.

Tous ces colorants se fixent parfaitement par l'hydrosulfite-formaldéhyde en présence de carbonate de soude. Une addition de glycérine à la couleur est en général avantageuse.

Grâce à la grande variété des colorants disponibles, on peut obtenir toutes les nuances voulues, et d'une solidité remarquable et inconnue jusqu'à nos jours.

Un procédé breveté par la maison Kalle (3) permet de réserver ces couleurs par l'ortho- ou le para-nitrotoluène-sulfonate de soude, vendu sous le nom de « Reservesalz ».

Une autre classe de colorants se fixant dans les mêmes conditions est celle des colorants soufrés. Leur fixation en impression à l'aide de l'hydrosulfite-formaldéhyde en milieu alcalin a été recommandée à plusieurs reprises et donne d'excellents résultats (4).

En ces derniers temps, il a été partiellement remplacé par le glucose en milieu alcalin, dont l'emploi est plus économique.

Dans les enlevages colorés aux colorants soufrés sur fonds azoïques, l'hydrosulfite-formaldéhyde trouve également une application importante et y remplit le double rôle de fixateur et de rongeant.

B. — *Application de l'hydrosulfite-formaldéhyde pour enlevages sur fonds.* — Le principe des enlevages par réduction se base sur la propriété de certains colorants de fournir, sous l'action d'agents réducteurs, des produits incolores qui s'éliminent par un traitement approprié de la marchandise.

Déjà, avant la découverte des hydrosulfites solides et de l'hydrosulfite-formaldéhyde, cette sorte d'enlevages par réduction se pratiquait à l'aide de chlorure, d'acétate ou de ferrocyanure d'étain, qu'on proposa plus tard de remplacer par le chlorure de titane (5).

Mais si ces réducteurs étaient d'une force suffisante pour produire des enlevages sur couleurs diamines, ils ne rongeaient qu'imparfaitement d'autres azoïques courants, tels que le rouge para.

(1) Farbwerke Hœchst, D. R. P. F. 20717, du 17 mars 1[illegible].

(2) Soc. pour l'Ind. chim. de Bâle, D. P. A. G. 24954, du 2[illegible] janvier 1907.

(3) Pli cacheté de la Manufacture E. Zundel, du 15 déc. 1[illegible]. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1904, p. 53.

(4) Farbwerke Hœchst, D. R. P. 173878, du 26 mai 1903.

(1) B. A. S. F., D. R. P. 196693, du 24 décembre 1906.

(2) Nous recommandions déjà le carbonate de soude pour la fixation de l'indigo par l'hydrosulfite de zinc insoluble. Pli cacheté de la Manuf. E. Zundel, *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1904, p. 44.

(3) Kalle, D. R. P. K. 32128, du 29 février 1908.

(4) Prof. A. Sansone, *Revue des mat. col.*, janvier 1905. C. Favre, *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1905, p. 104. P. Wohl, *Zeitschrift. f. Farben-Industrie*, 1908, p. 21.

(5) Edmund Knecht et Peter Spence and Sons, Manchester, *Journal of the Society of Dyers and Colorists*, 1902, p. 259.

M. Henri Schmid fut le premier à trouver, en 1896, un procédé permettant de produire des enlevages sur cet azoïque jusque-là réfractaire, en associant à des sels stanneux organiques certaines substances organiques pouvant exercer sur le colorant une action dissolvante, comme par exemple l'acétine ou d'autres glycérides.

Cette couleur, l'azo-rongeant, fut très favorablement accueillie, mais comme elle n'excluait pas le danger de l'affaiblissement de la fibre, elle ne put s'introduire d'une façon définitive.

L'idée d'obtenir sur couleurs diamines des enlevages par la poudre de zinc et le bisulfite date de longtemps déjà, mais ces couleurs manquaient absolument de stabilité.

MM. G. Pellizza et L. Zuber (1) amenèrent un important perfectionnement, en remplaçant dans cette couleur le bisulfite libre par son composé double avec la formaldéhyde ou l'acétone.

Toutes ces couleurs, cependant, étaient d'un emploi presque impossible, par suite des difficultés qu'elles présentaient à l'impression.

La découverte de l'hydrosulfite-formaldéhyde inaugura une ère nouvelle dans ce genre de fabrication, qu'elle rendit facile et pratiquement accessible.

Parmi les fabrications courantes d'enlevages par l'hydrosulfite-formaldéhyde, il convient de distinguer aujourd'hui entre deux catégories principales de colorants, soit :

a) Les colorants qui sont complètement scindés et détruits par réduction et dont les résidus s'éliminent facilement par lavage :

b) Les colorants qui fournissent par réduction des leucocomposés se réoxydant facilement à l'air, et dont l'élimination de la fibre demande un finissage spécial.

a) *Enlevages sur colorants détruits par réduction.* — Cette catégorie comprend la plupart des colorants azoïques, tant ceux qui sont formés sur le tissu même que ceux qui teignent directement la fibre végétale ou animale.

Le *rouge para-nitraniline* occupe, parmi ces colorants, une place prépondérante.

L'article enlevage blanc sur rouge a pris un nouvel essor depuis l'apparition de l'hydrosulfite-formaldéhyde, qui permet de réaliser une exécution parfaite de ce genre. Tant au point de vue de la pureté du blanc que de la vivacité du fond, le procédé est de beaucoup supérieur aux anciens procédés de réserve.

Pour l'exécution d'enlevages multicolores à l'aide de colorants basiques, la difficulté principale consistait à préparer des couleurs contenant en dissolution le colorant basique et le tannin sans le concours d'un acide.

Deux procédés principaux ont été indiqués pour arriver à ce but. Le premier, qui émane de la Société Emile Zundel à Moscou (2), est basé sur l'addition de phénol; le second, proposé par M. P. Jeanmaire (3), remplace le phénol par l'aniline et l'alcool. Les deux méthodes donnent de bons résultats et fournissent des couleurs très stables. Notre expérience nous a amenés à préférer l'emploi du procédé au phénol, car l'aniline ternit parfois les tons des enluminages, probablement à la suite d'une oxydation partielle au moment du passage en bichromate.

Depuis quelque temps, on remplace beaucoup, dans ces enluminages, les colorants basiques par des colorants soufrés, dont la concentration, la pureté et la solubilité permettent aujourd'hui l'emploi. Ils ont l'avantage d'une plus grande solidité.

Grâce à ces procédés, les articles enlevages multicolores sur rouge para ont repris une nouvelle importance. Dans plusieurs usines de Russie, cette fabrication a remplacé le genre alizarine rongé à la cuve décolorante. De même, le bel article indigo sur rouge alizarine de Schlieper et Baum a été partiellement supplanté par un genre bleu sur rouge, obtenu par enlevage sur rouge para.

Une autre application de ces rongeants, que nous avons indiquée (1), consiste dans leur emploi pour le genre frôlé, c'est-à-dire pour l'obtention d'effets changeants sur des tissus à surface lainée. Grâce à leur solidité, les enlevages aux colorants soufrés se prêtent tout particulièrement à cet article, qui comprend, comme fond, non seulement le rouge para, mais toutes les teintures azoïques se laissant ronger dans les mêmes conditions.

Le *grenat α-naphtylamine* est, parmi les azoïques courants, celui qui a opposé le plus de résistance à l'enlevage par l'hydrosulfite-formaldéhyde. Il est à peine attaqué par le rongeant blanc ordinaire.

Après de longues recherches sur cette importante question, nous avons constaté le fait curieux que, pour se réduire, le grenat d'α-naphtylamine exige la présence de certaines substances catalytiques, dont l'efficacité ne s'explique que par un simple effet de contact.

Parmi les corps que nous avons essayés, certains sels métalliques, notamment les sels de fer, se sont montrés particulièrement aptes à cet usage. Nous en avons recommandé l'addition à l'hydrosulfite-formaldéhyde soit en milieu alcalin (2), soit en milieu neutre (3), dans ce dernier cas sous forme de nitrite de fer. Cette couleur-ci, que nous avons employée exclusivement pendant près de deux ans, donne d'excellents résultats en pratique et se distingue par un pouvoir rongeant tout à fait remarquable. Elle a le désavantage d'exiger un acidage ultérieur.

Peu après, M. P. Wilhelm (4) découvrait l'action catalytique de diverses matières organiques, telles que la nitroalizarine, la sétopaline de Geigy, etc., tandis que, en 1906, la Badische recommandait l'écarlate induline, les Farbwerke Hœchst le bleu patenté V et MM. Sunder et Slatonstoffski (5) l'anthraquinone.

Tous ces produits s'appliquent de telle façon qu'on les ajoute en dose appropriée à la couleur d'enlevage. L'écarlate d'induline se distingue tout particulièrement par les quantités minimes qui suffisent pour atteindre le résultat voulu. Ce produit a, en outre, le grand avantage de pouvoir être ajouté au bain diazo et de fournir ainsi un grenat α-naphtylamine qui se ronge facilement par un blanc ordinaire à l'hydrosulfite-formaldéhyde sensiblement plus faible que celui usité pour le rouge para.

Ce procédé peut être considéré comme la solution dé-

(1) G. Pellizza et L. Zuber, Pli cacheté du 22 avril 1899. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1900, p. 49.

(2) Soc. Emile Zundel et ses collaborateurs, MM. L. Baumann et J. Frossard, Pli cacheté du 29 sept. 1903. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1905, p. 111.

(3) P. Jeanmaire, Pli cacheté du 13 avril 1904. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1905, p. 121.

(1) Luc. Baumann et G. Thesmar, Pli cacheté du 15 janvier 1907. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1907, p. 476.

(2) L. Baumann et G. Thesmar, Pli cacheté du 4 avril 1905. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1905, p. 374.

(3) L. Baumann, G. Thesmar et A. Hug, Pli cacheté du 17 juin 1905. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse* 1905, p. 425.

(4) P. Wilhelm, Plis cachetés du 2 août 1905-6 janvier 1906. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1906, pp. 75-93.

(5) Ch. Sunder et S. Slatonstoffski, Pli cacheté du 26 mars 1906. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1906, p. 365. Brevet Sunder, D. R. P. 186050, du 6 avril 1906.

finitive du problème, car il permet d'employer telles quelles les couleurs qui servent également pour les autres fonds azoïques.

Une série d'autres méthodes, qui sont résumées dans un rapport de M. H. Schmid (1), ont encore été indiquées par divers auteurs, mais semblent abandonnées à l'heure qu'il est.

Le *bistre chrysoïdine* doit à l'hydrosulfite-formaldéhyde toute l'importance qu'il a acquise aujourd'hui. Découvert en 1899, à la Société Emile Zundel, par MM. F. Binder et M. Vernier, ce colorant, de prime abord, ne paraissait pas destiné à un grand avenir industriel, vu l'impossibilité de le réserver par les réducteurs usités. Or, depuis, les beaux enlevages blancs et multicolores, obtenus par l'hydrosulfite-formaldéhyde, joints à la vivacité et à la solidité du fond, lui ont assuré un succès qui, depuis plusieurs années, ne va qu'en augmentant. Ce procédé d'enlevage a été consigné par la Société E. Zundel, par pli cacheté du 7 avril 1903 (2).

Les enlevages multicolores s'emploient sur bistre chrysoïdine comme sur rouge para. Un demi-enlevage qui se distingue par sa vivacité s'obtient en imprimant de l'hydrosulfite-formaldéhyde en présence d'alcali (3).

Le *bistre conversion* de H. Schmid, obtenu par foulardage du rouge paranitraniline en noir d'aniline, fournit avec les enlevages blancs et multicolores à l'hydrosulfite-formaldéhyde un bel article enluminé, dans lequel il est facile d'obtenir un rouge vif.

Pour le même article, la maison Cassella (4) et plus tard d'autres maisons ont remplacé le foulardage en noir d'aniline par une teinture du rouge para en colorants directs noirs, bruns ou bleus, qui se rongent aussi bien par réduction que par oxydation. Le rouge se forme alors par enlevage oxydant, tandis que le blanc et les autres nuances s'obtiennent par les rongeants réducteurs ordinaires.

Le *bistre paramine* de H. Schmid (5) se réserve parfaitement à l'aide de l'hydrosulfite-formaldéhyde. Pour les réserves blanches, l'auteur recommande l'emploi de couleurs contenant de l'hydrosulfite-formaldéhyde soit seul, soit mélangé à de l'acétate et du sulfite de soude. Quant aux réserves colorées, elles s'obtiennent avec les couleurs enlevages ordinaires pour le rouge para et les autres azoïques.

Les *colorants azoïques directs*, par suite de la facilité avec laquelle ils sont détruits par réduction, se prêtent tout particulièrement au genre enlevage par l'hydrosulfite-formaldéhyde. Cet article a pris une extension considérable, grâce à la variété immense des colorants directs existant aujourd'hui, et qui permettent, par un choix approprié, d'obtenir n'importe quelle nuance — jusqu'aux noirs les plus profonds — dans des conditions de solidité remarquables. Ce résultat s'obtient par des traitements spéciaux de la fibre teinte, tels que : la diazotation sur fibre avec copulation subséquente, le développement en diazo-paranitraniline, ou encore le chromage ou le cuivrage.

Notamment sur marchandise grattée, cette fabrication prend une importance toujours croissante, car elle est simple et économique, et ne nécessite qu'un emploi modéré de produit réducteur.

(1) H. Schmid, *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1906, p. 223.

(2) *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1904, p. 54.

(3) Soc. E. Zundel, Pli cacheté du 26 sept. 1903. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1905, p. 112.

(4) L. Cassella, D. R. P. C. 12800, du 30 juin 1904.

(5) H. Schmid, Pli cacheté du 30 décembre 1904. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1905, p. 104.

b) *Enlevages sur colorants fournissant par réduction des leucocomposés.* — Ce procédé s'applique, d'une façon générale, aux colorants qui sont capables de former, par réduction alcaline, des leucocomposés solubles, et parmi lesquels l'indigo occupe la première place.

Pour obtenir ainsi de bons enlevages, il est essentiel d'éliminer de la fibre, par un traitement approprié, jusqu'à la dernière trace de colorant réduit, et cela sans réoxydation préalable de l'endroit rongé et sans dégradation du fond coloré.

Précisément les colorants de la classe de l'indigo remplissent à merveille ces conditions, car si à froid leurs leucos marquent une affinité très prononcée pour la fibre végétale, il n'en est plus de même lorsque la température s'élève.

De ce fait, on peut aisément déduire le procédé de finissage qui s'impose pour les pièces rongées. En effet, il suffit, après vaporisage, de les passer à une température élevée — de préférence au bouillon — dans un bain soit d'eau seule, soit d'eau additionnée d'alcali, pour obtenir un enlevage blanc irréprochable.

Les colorants soufrés, bien que formant également des cuves alcalines, ne peuvent s'adapter à ce procédé, car, contrairement à l'indigo et à ses dérivés, leurs leucos ont, surtout à chaud, une grande affinité pour la fibre végétale.

Enlevages sur indigo par réduction. — L'idée de ronger l'indigo par réduction n'est pas nouvelle. Dans ce but, la Badische proposait, il y a dix ans déjà, l'emploi de l'acétate d'étain (1). Une autre méthode de la même maison consistait à imprimer un mélange de poudre de zinc, de bisulfite et d'acétine (2) et à vaporiser pendant une heure. Mais ces procédés n'eurent aucun succès pratique.

Le problème redevint d'actualité avec la découverte de l'hydrosulfite-formaldéhyde.

R. Haller (3) prit en 1905 un brevet pour le rongeage de l'indigo par impression d'un mélange d'hydrosulfite-formaldéhyde et de savon, vaporisage et passage en eau bouillante.

Un procédé analogue fut indiqué par M. R. Aubert (4), qui recommande le finissage soit en soude caustique diluée, avec savonnage subséquent, soit en solution diluée de carbonate de soude.

Malgré toutes ces données, le procédé en question, il y a deux ans encore, ne s'était pas introduit dans la grande pratique industrielle, en raison des précautions spéciales qu'exige son exécution.

Ayant nous-mêmes entrepris, peu après la découverte de l'hydrosulfite-formaldéhyde, l'étude du problème des enlevages par réduction sur cuvé, nous reculâmes tout d'abord devant les difficultés techniques que semblait présenter le finissage de la marchandise.

Cependant, l'expérience nous démontra bientôt que le procédé pouvait donner des résultats pratiques très satisfaisants, à condition d'observer quelques précautions indispensables et d'accommoder le matériel aux exigences du procédé.

Le finissage, après passage au Mather-Platt, consiste en un passage en alcali faible, à une température voisine de l'ébullition. Puis, on lave et sèche.

Un perfectionnement indiqué par les Farbwerke Hœchst consiste dans l'addition d'anthraquinone à la couleur d'enlevage, ce qui a pour effet de ralentir sen-

(1) B. A. S. F. Circulaire 698, carte d'échantillons 979.

(2) B. A. S. F., D. R. P. 97593 (brevet expiré).

(3) Docteur R. Haller, D. R. P. 191878, du 8 septembre 1905 (brevet expiré).

(4) R. Aubert, Plis cachetés du 25 décembre 1905 et du 6 avril 1906. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1907, p. 419.

siblement l'oxydation du blanc d'indigo à l'air, probablement grâce à la formation d'oxyanthranol, qui protège pendant un certain temps le blanc réduit en s'oxydant avant lui. Cette addition, tout en n'étant pas indispensable, est très recommandable et rend d'excellents services.

Le blanc obtenu est irréprochable et n'a pas la teinte jaunâtre qui caractérise presque toujours les blancs obtenus par enlevage oxydant, et qui provient d'une élimination incomplète de l'isatine.

Le procédé s'applique plus particulièrement aux cuvés de nuances moyennes et foncées, les nuances claires étant sensiblement dégradées par le finissage. Pour ces dernières, d'ailleurs, les procédés d'enlevage par oxydation ne laissent rien à désirer, de sorte qu'il n'y a aucune nécessité de les remplacer.

Les enlevages par l'hydrosulfite-formaldéhyde s'effectuent avec la plus grande facilité, aussi bien sur tissus fins ou façonnés, que sur tissus épais, et réussissent également avec tous les genres de dessins, depuis les plus grands mats jusqu'aux moindres finesses.

L'avantage principal du procédé réside cependant dans la parfaite solidité du tissu aux endroits rongés, solidité que des savonnages répétés n'altèrent en aucune façon, contrairement à ce qui arrive avec les blancs produits par oxydation, par suite de la présence d'oxycellulose sur la fibre.

Quant aux prix de revient, il est à peu près égal, ou même un peu inférieur à celui des anciens procédés.

En incorporant à la couleur d'enlevage, dans des conditions appropriées, des colorants de la série des indanthrènes et des algols, on obtient des enlevages colorés qui résistent suffisamment aux opérations de finissage.

Enlevages sur rouge thioindigo. — Le procédé, qui est analogue au mode d'enlevage sur cuvé, a été indiqué par MM. J. Frossard et H. Fleisher (1). D'après les auteurs, on imprime l'hydrosulfite-formaldéhyde en présence de soude caustique, passe au petit Mather-Platt, puis en eau bouillante additionnée de quelques grammes d'hydrosulfite-formaldéhyde.

La maison Kalle et Cie, qui a breveté ce procédé (1), recommande pour le finissage un passage à froid en acide dilué, puis un passage au bouillon en soude caustique très diluée.

C'est précisément pour cette fabrication que les Farbwerke Hœchst (2) ont fait breveter l'addition de 40 p. 100 d'anthraquinone (à 25 p. 100) à la couleur d'enlevage, addition que, plus tard, ils ont recommandée également pour les enlevages sur bleu cuvé.

Ce procédé peut servir à produire des enlevages non seulement sur rouge thioindigo, mais encore sur écarlate thioindigo et sur toute une série de colorants similaires.

Dans la manufacture Emile Zundel, nous employons depuis deux ans, pour l'article indigo, la méthode d'enlevage à l'hydrosulfite-formaldéhyde, et nous lui avons trouvé tant d'avantages qu'à l'heure qu'il est nous nous en servons *exclusivement* pour le rongeage de tous nos cuvés foncés.

Nous sommes convaincus que ce procédé est appelé à un grand avenir et que, peu à peu, il remplacera d'une façon générale les anciens procédés d'enlevage par oxydation, tant au chlorate qu'au chromate, qui, jusqu'à ce jour, étaient seuls à se disputer le rang. Et ce sera là une des plus belles et des plus importantes conquêtes de l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Sur le rapport de MM. E. Noelting, H. Schmid et Binder, *la* Société industrielle de Mulhouse, *dans sa séance du 29 décembre 1909, a décerné à la Maison Emile Zundel une médaille d'honneur pour les découvertes des hydrosulfites-formaldéhydes et leurs applications à l'impression, faites par les distingués chimistes de cette fabrique d'impression si réputée pour son excellente fabrication.*

N. de la R.

(1) J. Frossard et H. Fleisher, pli cacheté du 4 janvier 1907. *Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1907, p. 422.

(1) Kalle et Cie, D. R. P. 200927, du 17 janvier 1907.
(2) Farbwerke Hœchst. F. 23637, du 6 juin 1907.

CAUSES D'ERREUR SUR LA DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN ACIDE LACTIQUE DANS LES SOLUTIONS DU COMMERCE

Par M. Léon MONIN.

Généralités. — L'introduction de l'acide lactique dans l'industrie textile tend de plus en plus à se généraliser.

La teinture de la laine, l'impression des indiennes, la teinture du coton en noir d'aniline, l'utilisation de son pouvoir réducteur vis-à-vis des sels de chrome, etc..., en consomment de grandes quantités et en font un produit chimique de première nécessité ; les lactates, sauf le lactate d'alumine, sont d'un emploi très restreint.

D'autre part, son prix relativement élevé (de 120 à 140 francs les 100 kilogrammes) invite les intermédiaires et surtout les consommateurs à faire contrôler sévèrement ce produit dans les laboratoires à leur disposition, afin d'être fixé sur sa valeur marchande et industrielle.

Les différents types que l'on trouve dans le commerce ont une teneur en poids d'acide lactique qui varie de 50 à 75 p. 100 ; quelquefois cette teneur s'élève jusqu'à 80 p. 100 pour le produit consommé en tannerie au déchaulage et au gonflement du cuir.

Fermentation lactique. — Découvert par Scheele dans le lait aigri, par Braconnot dans l'eau sure des amidonniers, la jusée des tanneurs, le suc fermenté des betteraves, etc..., cet acide doit sa présence dans ces liquides à la métamorphose qu'éprouvent, sous l'influence des ferments (bacille lactique de Pasteur, bâtonnets courts de Huppe), les sucres lactose, saccharose, glucose, etc..., ou les matières analogues, gommes et amidons.

Nous voyons donc par ce qui précède que la solution d'acide lactique du commerce plus ou moins purifiée peut contenir, en outre des sucres ; *des matières amylacées,*

j'ai eu à examiner des acides lactiques contenant jusqu'à 15 p. 100 de dextrine.

Il est évident que ces impuretés ne devraient pas exister ; si l'on poursuivait la fabrication de ce produit jusqu'à sa dernière phase, c'est-à-dire la purification par formation, par exemple, d'un lactate de chaux ou de zinc et décomposition de ces sels par le baryte, l'acide sulfurique ou l'hydrogène sulfuré ; mais ceci est en rapport avec le prix de vente et l'usage auquel on le destine.

Dosage. — Deux méthodes sont employées, dont l'une, la première, l'est couramment.

1° *Acidimétrie.* — On pèse exactement 1 gramme d'acide lactique à examiner que l'on étend d'eau, on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine et l'on titre avec de la liqueur de soude normale jusqu'à coloration rose. On obtient alors un premier chiffre (A). On ajoute un excédent de soude normale, fait bouillir et titre avec de l'acide sulfurique normal jusqu'à décoloration. Notons un deuxième chiffre (B).

Le volume A indique l'acide libre.

Le volume B indiquerait l'acidité totale d'après certains fournisseurs.

La différence de ces deux chiffres est fort sensible, car le poids moléculaire de l'acide lactique est défini par la formule :

$$CH^3 - CH(OH) - CO^2H = 90$$

Toujours d'après certains fournisseurs, le volume B-A indiquerait la teneur en anhydride lactique de la solution, nous verrons par la suite la raison de cette différence ;

$$\underset{\substack{1\\90}}{C^3H^6O^3} + \underset{\substack{1\\40}}{NaOH} = C^3H^5O^3Na + H^2O$$

2° *Oxydimétrie.* — Ce mode de dosage est le procédé de MM. Ulzer et Seidel. On pèse 1 gramme d'acide lactique que l'on mélange à 100 centimètres cubes d'eau, on ajoute à cette solution 3 grammes de potasse caustique dissous dans un peu d'eau ; puis, goutte à goutte, en agitant, on verse une solution de $KMnO^4$ à 5 p. 100, jusqu'à ce que la nuance verdâtre devienne noir bleu et persiste à l'ébullition. Après refroidissement, on ajoute de l'eau oxygénée jusqu'à la décoloration de la partie claire et de nouveau fait bouillir. On filtre, lave le précipité à l'eau chaude et dose dans le filtrat l'acide oxalique par les procédés ordinaires :

$$C^3H^6O^3 + 5O = CO^2 + C^2H^2O^4 + 2H^2O$$

Causes d'erreur. — En ce qui concerne l'acide lactique du commerce obtenue par fermentation et contenant comme impuretés des sucres et des matières amylacées facilement reconnaissables par la précipitation à l'alcool ou l'éther, ces deux modes de dosage conduisent à des résultats erronés parce que mal interprétés. Elles n'ont de valeur que pour déterminer la teneur en acide lactique dans une solution aqueuse de ce produit, pouvant renfermer des acides minéraux par la méthode par oxydation.

Or, il est prouvé par l'expérience (*Bull. Soc. Chim.*, 1882, 1, 463) que l'on obtient aussi de l'acide lactique en chauffant le sucre de raisin ou le sucre de canne avec une solution aqueuse de potasse caustique (potasse normale) (1).

Les matières amylacées ont une influence absorbante sur les solutions aqueuses alcalines.

Nous avons en effet trouvé que la dextrine en solution aqueuse ou en mélange avec l'acide lactique et traitée à l'ébullition par un excès de liqueur de soude normale modifiait sensiblement le volume de la liqueur normale alcaline employée.

Un gramme de dextrine blanche pure et neutre, dissous dans 100 centimètres cubes d'eau distillée, a été mis dans un becherglas, nous avons ajouté 10 centimètres cubes de soude normale colorée par quelques gouttes de phénolphtaléine, puis fait bouillir environ 10 minutes, nous avons dosé la soude en excès par l'acide oxalique normal jusqu'à décoloration, nous trouvons alors qu'un gramme de dextrine employé saturait 2 cmc. 5 de soude normale.

Nous avons également expérimenté sur des mélanges d'acide lactique et de dextrine à différentes doses ; dans tous les cas le volume de soude normale en excès s'est trouvé modifié.

Mêmes observations pour la méthode par oxydimétrie.

Nous concluons donc que le dosage direct par simple saturation de l'acide lactique à chaud nous indique le titre exact de l'acidité de la liqueur ; quant au deuxième chiffre donné par ébullition de l'acide lactique commercial avec un excès de liqueur normale de soude caustique et dosage de l'alcalinité par l'acide normal, il ne saurait avoir aucune valeur.

Voici la méthode de dosage qui nous paraît devoir donner les résultats les plus exacts.

Deux grammes d'acide lactique commercial sont agités dans une éprouvette bouchée à

(1) Brevet Killiani pour la fabrication de l'acide lactique par la soude caustique et le sucre.

l'émeri avec 30 centimètres cubes d'alcool absolu rigoureusement neutre, puis abandonnés au repos, les sucres et les matières amylacées insolubles ou peu solubles se déposent.

On filtre, lave à l'éther et évapore dans le vide ; on reprend le résidu par l'eau bouillante et titre l'acidité par la liqueur normale de soude caustique avec la phénolphtaléine ; chaque centimètre cube de soude normale correspond à 0 gr. 090 $C^3H^6O^3$.

En employant cette méthode, nous avons trouvé que des solutions d'acide lactique vendues pour 80 p. 100 en poids (dosage ordinaire par ébullition avec excès de soude) ne contenaient en réalité que 70-72 p. 100 d'$C^3H^6O^3$ en poids. La dextrine que renfermait le produit ayant saturé un volume de soude normale correspondant à 8-10 p. 100 d'acide lactique.

Anhydride lactique. — L'acide lactique par la dessiccation peut abandonner de l'eau et se transformer en anhydride lactique.

$$2\,C^3H^6O^3 = C^6H^{10}O^5 + H^2O$$

Cet anhydride appelé aussi acide lactylique est une masse amorphe, jaune, fusible, d'une amertume excessive, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther.

Cet anhydride chauffé avec de l'eau se transforme en acide lactique, un séjour prolongé dans un air humide le convertit également en acide lactique, il ne peut donc pas exister dans l'acide lactique commercial de fermentation et pas davantage être compris dans le dosage de cet acide.

Du reste, cet anhydride est un produit de laboratoire qu'on ne saurait obtenir industriellement dans la fabrication de l'acide lactique de fermentation?

LÉON MONIN,
Chimiste, coloriste,
Société des Teintures, Impressions et Apprêts de Thizy.

INDUSTRIELS ET CHIMISTES

ESSAI SUR LA FORMATION DES CHIMISTES INDUSTRIELS ET LEUR ROLE DE TECHNICIENS

Par M. A. CHAPLET.

Plusieurs éminents savants ont maintes fois consacré d'intéressantes études à la formation des chimistes industriels ; tout récemment encore, la *Revue générale des matières colorantes* publiait les importants travaux de M. Meldola et de M. Dreaper (1). Tous les techniciens qui firent en Allemagne des voyages d'étude et publièrent leurs impressions, insistent longuement sur la formation des chimistes et le rôle de toute première importance qu'ils jouèrent dans le puissant essor industriel allemand. On conçoit en effet que l'étude de l'éducation et de l'instruction du jeune technicien soit inséparable de celle de ses fonctions à l'usine. Or peut-être néglige-t-on généralement trop ce dernier point de vue : tandis que l'on fait aux jeunes médecins par exemple des conférences de déontologie : devoirs professionnels vis-à-vis de la clientèle, de la loi, des collègues..., est-il un de nos Instituts où l'on entretienne les chimistes de la nature des rapports qu'ils auront avec l'industriel ? Inversement, qui prit soin, dans aucun syndicat de fabricants, de définir le rôle du chimiste, la meilleure façon de choisir ses techniciens, la manière plus profitable d'utiliser leurs indispensables services pour la plus grande prospérité de l'usine ?

Pourtant, ce serait de la plus extrême importance. Faute d'être bien et souvent étudiées, ces questions sont interprétées différemment, mal comprises des uns et des autres : on est ainsi fréquemment exposé aux méprises les plus regrettables.

(1) *R. G. M. C.*, 1909, pp. 166 et 359.

C'est pourquoi ne croyons-nous pas inutile de développer ici les résultats d'observations qui furent faites à ce propos au cours de notre carrière de technicien. Quoique celle-ci ne soit pas encore bien longue, il nous fut donné d'être volontaire chimiste, puis directeur, en passant par plusieurs usines tant en France qu'à l'étranger ; de fréquenter avec quelques fabricants et de nombreux collègues : de noter, au hasard des observations et des rencontres, plusieurs constatations qui intéresseront peut-être nos lecteurs.

Il importe, en effet, en regard des études *ex cathedra* de savants professeurs, des doléances maintes fois exposées par nos grands industriels ; d'apporter non la thèse ou le plaidoyer, mais simplement le témoignage d'un chimiste-technicien professionnel. Jeune encore, il peut se croire de l'avis de ses collègues du même « bateau » ; non directement attaché à l'une de nos grandes écoles, il n'a, croit-il, aucun esprit de corps à craindre.

D'ailleurs, comme on le verra, impressions et notes personnelles sont très souvent étayées sur des documents précédemment publiés sur cette si intéressante question. Tous les auteurs qui étudièrent le développement des industries chimiques en Allemagne et la cause de notre étonnante infériorité, furent amenés à s'occuper de la formation et du rôle du chimiste industriel ; nous avons très souvent reproduit nombre de leurs idées (1).

(1) Nous devons, à ce propos, faire observer que quoique de portée générale, nos observations dans leurs détails ne sont évidemment pas applicables à toutes les industries. Bien que n'ayant jamais fait d'impression par exemple, nous

Comme l'écrivait en 1898 M. Haller (1), « on ne saurait, en effet, trop revenir sur ces questions; ... malgré les efforts produits, non seulement nous n'avons pas encore reconquis sur nos voisins l'avance légitime à laquelle nos traditions, nos qualités, notre originalité natives nous permettent d'aspirer; mais notre enseignement, dans ce qu'il devrait avoir de militant, d'inspirateur, de suggestif enfin, est encore loin d'égaler celui de nos concurrents les plus directs et les plus redoutables. »

Nous avons suffisamment exposé l'utilité de la question à laquelle est consacré ce travail. — Au reste il n'y a probablement personne à persuader. — Nous examinerons maintenant successivement, en suivant un ordre logique tout indiqué : d'abord la formation du chimiste, ensuite le choix, le recrutement du chimiste par l'industriel, enfin le rôle du chimiste à l'usine.

§ 1. — La formation des chimistes

On a beaucoup écrit déjà sur les écoles et Instituts divers de chimie appliquée. Après Wurtz, MM. Haller, Le Chatelier et beaucoup d'autres encore ont magistralement exposé ce que l'on avait fait à l'étranger, ainsi que chez nous, et les résultats acquis déjà. D'ailleurs, ce qui est presque de règle dans ces sortes de travaux, les compétences les plus autorisées, si elles sont généralement d'accord en ce qui concerne les critiques, manifestent parfois, dès qu'il s'agit de reconstruire, des opinions opposées et contradictoires. Et peut-être est-ce là un bien, car, tandis que si tous les témoignages qualifiés étaient unanimes, toute contradiction et toute initiative seraient forcément paralysées ; les avis partagés provoquent une heureuse diversité d'institutions et de méthodes, chaque professeur peut innover selon ses idées dans la chaire qu'il occupe ou l'établissement qu'il dirige. De fait, le jeune étudiant, qui veut faire des études de chimie, peut choisir selon ses goûts, ses préférences, le but qu'il se propose d'atteindre, entre de nombreuses écoles : instituts de chimie annexés aux Universités, écoles techniques comme l'Institut de Lille et les écoles centrales de Paris ou de Lyon, écoles spéciales des municipalités et sociétés industrielles (Physique et chimie, École de Rouen). Aussi nous garderons-nous bien de préconiser ou de critiquer tel système et telle école. Remarquons simplement que dans tous les cas l'étudiant devrait choisir sa carrière non au hasard d'une réussite de concours d'admission ou d'une préférence dictée par des considérations secondaires ; ce qu'il fait, hélas ! trop souvent. Il est indispensable que le futur chimiste ait le goût des études de chimie, qu'il s'applique à analyser ses facultés et ses chances de reussite, que la connaissance du sort attendu et la marche vers un but déterminé lui évitent des désillusions. Et il faudrait que l'étudiant puisse réellement choisir, entre toutes les écoles de chimie, celle qui corresponde mieux à ses besoins.

Instruction et éducation. — Les programmes de tous les instituts et écoles de chimie comportent évidemment la plupart des connaissances nécessaires aux futurs chimistes. Sans doute, et nous reviendrons sur ce sujet, y a-t-il à ce propos quelques détails à critiquer, mais en général, et dans la mesure du possible, on y apprend aux élèves tout ce qu'il est indispensable qu'ils sachent. Toutefois, ne nous y trompons pas, les choses ainsi apprises d'abord sont forcément très incomplètes et surtout n'ont de valeur qu'autant que le chimiste saura personnellement les utiliser, ce qui n'est pas si simple qu'on le pourrait croire.

— Incomplètes : « les faits particuliers sont tellement nombreux qu'il n'est possible à chacun de nous d'en connaître qu'une faible partie, remarque que très justement M. Le Chatelier (1). Si l'enseignement porte sur les faits, il faudrait un hasard bien grand pour que ceux que l'on a appris vous soient un jour utiles, même en spécialisant outre mesure l'enseignement. On aura beau meubler sa mémoire de dessins d'appareils, de formes de fours, de méthodes d'analyse : quelques années plus tard, à l'usine, cette érudition péniblement acquise sera hors d'usage : formes de fours et méthodes d'analyse seront transformées. C'est que l'industrie marche à pas de course : tous les dix ans, son outillage est à refaire et ses méthodes à renouveler. » De fait, et ce sont des fabricants de produits chimiques qui le constatent : « L'enseignement en France n'est pas assez suffisant, assez précis, on apprend trop de choses pas assez à fond (2). »

— Non seulement incomplètes, mais parfois inutiles : « l'accumulation des connaissances, quand elle dépasse la faculté qu'on a de les employer, n'ajoute rien à la valeur d'un homme, mais au contraire la diminue (3) ». Comme le remarque M. Le Chatelier (4) : « On voit constamment dans les usines d'anciens élèves d'écoles techniques incapables de se servir de leurs connaissances scientifiques, déclarer qu'elles ne sont bonnes à rien et tâcher de les oublier pour se remettre à faire de l'empirisme qu'ils appellent de la « pratique », comme s'ils n'avaient jamais reçu aucune instruction ! » On peut conclure, comme le fait l'auteur, que *l'instruction*, en meublant l'esprit de connaissances variées, met un outil certainement très puissant à la disposition du propriétaire de ces connaissances, mais sans utilité pour lui si une *éducation* appropriée ne lui a pas appris à se servir de cet excellent outil.

savons que, dans la plupart des usines de cette spécialité, l'état des choses est généralement moins critiquable que dans beaucoup d'autres industries. La remarque devait être faite. Mais cela ne retire rien à l'exactitude des faits observés ailleurs, ni à leur portée.

(1) *R. G. M. C.* t. 2, p. 257. *L'enseignement pratique de la chimie dans nos Universités.*

(1) *Revue générale des Sciences*, 1898, p. 99. *L'enseignement technique général.*

(2) Gillet et fils, de Lyon, *Revue scientifique*, 1905. Enquête sur les industries chimiques françaises.

(3) Herbert Spencer, *Une Autobiographie.*

(4) *Discours aux élèves de l'Institut de Chimie appliquée de Paris*, 1909.

Or cette éducation ne peut évidemment être donnée par un cours *ad hoc* ou quelques conférences spéciales. C'est l'enseignement tout entier qui doit avoir pour effet, non seulement de faire digérer aux élèves une masse considérable de choses, mais de leur former un esprit large, de provoquer les initiatives, de développer l'énergie et la volonté.

C'est pourquoi il est indispensable de substituer à l'enseignement actuel de la chimie : « collection de recettes de préparations souvent démodées, et liste de petits faits certainement intéressants en eux-mêmes, mais dont la place est dans les dictionnaires de chimie plutôt que dans les cours ». On s'applique actuellement à donner aux manipulations une importance hors de proportion avec le reste des études. « Il en résulte, comme le remarque fort justement M. Deharbe (1), que les jeunes étudiants ont la tendance fâcheuse à ne voir dans les corps que les propriétés utilisées en analyse : à la longue, ils ne connaissent plus que les « réactions ». Les corps qui n'ont pas de réactions bien distinctes deviennent négligeables, peu intéressants. Cet abus des analyses est aussi préjudiciable au chimiste qu'à celui qu'il l'emploie. L'analyse en soi n'est rien, le dosage n'est qu'une opération purement mécanique, et les chimistes ont tort de placer leur idéal professionnel dans une analyse bien faite : ils s'exposent à la concurrence des opérateurs soigneux, qui les vaincront certainement. Nous insisterons d'ailleurs peu sur ce point : on peut constater maintenant un peu partout une évolution nettement marquée de l'enseignement chimique vers les idées générales. Et les chimistes de l'école de Moissan se souviennent avec quel étonnement ils entendirent son successeur, dès sa leçon d'ouverture, conseiller aux jeunes chimistes d'orienter leurs études vers la physique et les mathématiques. » Mais on arrivera à bien former des esprits ouverts aux idées larges, moins en révisant ou gonflant les programmes qu'en les amoindrissant, laissant une part d'imprévu. Je voudrais qu'en un concours de fin d'études, des questions fussent posées aux chimistes en dehors de tout programme, par tels industriels ou techniciens non attachés au professorat : ainsi on se rendrait beaucoup mieux compte de leur culture, de leurs idées, de leur valeur.

« L'activité intellectuelle, l'initiative, est encore une qualité indispensable pour tirer parti des connaissances théoriques acquises dans les écoles (2) », dit encore M. Le Chatelier que nous citons souvent et parce qu'à plusieurs reprises il s'est occupé de l'enseignement de la chimie au point de vue industriel, et parce qu'il apporta là ses qualités habituelles d'initiative et de largeur de vue. — Or quand une chose que l'on pense est déjà si bien dite, ne vaut-il mieux simplement la copier ? — « On confond parfois l'initiative avec l'esprit de contradiction ou d'opposition, on ne voit pas la possibilité d'initiative là où l'on demande une discipline stricte. C'est une erreur profonde ; pour exécuter intelligemment dans une usine un ordre donné par un chef, il faut généralement mettre beaucoup du sien, exercer activement son initiative, car tous les détails de la réalisation de cet ordre doivent être prévus à l'avance. » On voit que partout, si hiérarchisée et disciplinée que soit l'usine, l'administration où travaillera le chimiste ; il lui faudra de l'initiative. Or cette qualité est extrêmement rare chez les jeunes gens, à cause de l'éducation secondaire où l'on s'efforce généralement d'étouffer toute indépendance et toute spontanéité. « L'instruction du Lycée abolit toute initiative et comprime l'intelligence à niveau moyen », disent MM. Lumière, les célèbres industriels lyonnais (*Rev. Sc.*, *loc. cit.*), et ils attribuent à cela notre infériorité industrielle.

Il est donc absolument indispensable de développer l'initiative chez l'étudiant. Au lieu de lui tracer sans cesse sa besogne et de voir d'un mauvais œil toute tentative d'indiscipline — je parle au point de vue intellectuel —, que ne lui donne-t-on quelquefois à choisir entre plusieurs travaux, que ne l'oblige-t-on à chercher parfois parmi les travaux originaux tels documents non exactement indiqués. Au lieu de composer les conseils de patronage ou de perfectionnement, avec beaucoup de professeurs et quelques industriels, que n'y fait-on entrer un élève de chaque année (et pas nécessairement le major), qui exposera le point de vue de ses camarades ; plusieurs anciens élèves qui pourront témoigner : en pratique industrielle telles choses nous furent inutiles, telles autres choses nous ont manqué.

La documentation. — Quoi que fasse le jeune chimiste à son entrée dans l'industrie, soit pour tel nouveau produit à analyser, soit dans le but de faire breveter tel perfectionnement qu'il imaginera, soit pour étudier simplement n'importe quelle question d'actualité ou non, il lui faudra se documenter. Pour qui put voir de près quelque institut ou quelque puissante usine d'outre-Rhin, nous sommes en général à ce point de vue d'une infériorité dont on a peine à se faire idée.

Nous n'avons pas de bibliothèques, nous n'avons que de rares publications techniques, souvent plus lues à l'étranger que chez nous, nous ne sommes pas, hélas, capables de lire celles que font nos voisins. Que cela tienne au caractère national, c'est évidemment possible. Raison de plus pour réagir.

Or il semble au contraire que, dans maints instituts, et non des moindres, on s'applique de parti pris à persuader aux élèves que toute la science, la bonne, la vraie, la seule, est contenue *in extenso* dans le cours du professeur, dont l'étude attentive permet d'arriver bon premier à l'examen de sortie. J'ai vu, de mes propres yeux vu, un jeune élève de Centrale, sorti major de la section de chimie, se destinant depuis plusieurs années à l'industrie chimique, et entre depuis quelque temps dans une importante affaire, demander textuellement à un collègue : « Le *Moniteur scientifique*, qu'est-ce que

(1) *L'Industrie et les chimistes. Revue technique*, mars 1904.

(2) *Discours aux élèves...*

c'est que ça ? est-ce qu'on s'y occupe de chimie industrielle ? »

Il est bon, il est nécessaire de rapprocher de ce souvenir la relation du voyage d'un chimiste français en Allemagne (1) : « Chaque laboratoire possède sa bibliothèque, composée de mémoires, rapports et publications sur la chimie dans les trois langues : allemande, française et anglaise. « On y trouve, à côté des dernières publications nationales, les derniers ouvrages parus en France... La possession de ces derniers et l'abonnement aux revues scientifiques françaises et anglaises sont-elles choses très utiles ? « On pourrait croire que c'est plutôt un luxe et qu'à part quelques privilégiés connaissant les langues étrangères, personne ne consulte ces ouvrages : il n'en est rien. Les élèves savent en général assez d'anglais pour le parler et de français pour le lire facilement ». Remarquons d'ailleurs que cela ne nuit en rien, comme on le pourrait croire, aux autres moyens d'études ; pour faire plus de bibliographie, on ne fait pas moins de travaux pratiques : « Le temps consacré aux manipulations est sept à huit fois plus considérable en Allemagne qu'en France », fait remarquer à ce sujet un ancien étudiant à l'Université de Leipzig et à la Faculté des sciences de Lyon. (Jeancard. *Revue scientifique*, 1905.) Notre infériorité est telle qu'au récent Congrès de chimie de Londres, M. Le Chatelier (2) constatait avec regret que les présidents de section anglais, américains, allemands, italiens étaient en général capables de diriger les discussions, qu'elles eussent lieu en anglais, en allemand ou en français, mais que les présidents français devaient pour la plupart céder la place à quelque autre polyglotte plus distingué.

Apprenons donc aux chimistes les langues étrangères. J'entends bien qu'on le fait déjà. De fait, les jeunes sont généralement meilleurs que leurs aînés sous ce rapport. Cela tient d'ailleurs peut-être à ce que les uns ont eu le temps de perdre tout ce qu'ils savaient : ils s'en servent si rarement ! Mais il ne faudrait pas non plus s'illusionner : on fait, par exemple, rue Michelet, de l'anglais, de l'allemand et même de l'espagnol, dans le but ingénieux de faciliter l'expatriation vers les pays neufs de l'Amérique latine. Cependant, si j'eus l'occasion de connaître des collègues sortant de là capables de traduire correctement — avec du temps et un gros dictionnaire d'ailleurs — tel texte technique anglais ou allemand, je pourrais citer tel ami diplômé I. C. A.P. certainement moins fort en allemand et en anglais que le plus médiocre bachelier. C'est que les langues sont généralement considérées comme quelque chose d'à côté, un luxe dont on peut se passer ; que les notes et compositions obtenues dans leur étude importent peu sur le classement. C'est surtout qu'on les enseigne irrationnellement, à coups de thèmes, de versions ou de conversations clichées à l'usage des élèves. Mais qu'on oblige les étudiants à rechercher telle série de travaux dans les *Berichte* ou le *Beilstein*, que dans les interrogations de chimie appliquée ou organique, une question sur quatre, par exemple, soit posée en allemand ou en anglais, à laquelle l'élève doive répondre dans la même langue. Mais que thèmes et versions soient remplacés par de la lecture d'auteurs étrangers techniciens, par des rédactions de chimie faites en la langue enseignée, que le dernier semestre d'étude soit consacré à un séjour à l'étranger dans une usine ou un institut spécialisé de chimie industrielle. — Et cela est si peu irréalisable, qu'il existe depuis quelques années quelque chose de ce genre à l'Ecole des Mines. — Alors, mais alors seulement, nos jeunes chimistes connaîtront les langues étrangères.

Pour qu'ils ne s'empressent pas de les oublier, il faudrait qu'on s'attache à les leur faire utiliser fréquemment. A l'Institut, ils devront avoir à leur disposition les périodiques spéciaux, ils seront obligés d'en faire souvent usage pour des recherches imposées par les professeurs et coefficiées de notes important fort au classement final.

Il serait indispensable d'indiquer à l'étudiant la haute nécessité de continuer, au sortir de l'Institut, à lire les revues techniques, les progrès de la chimie étant si rapides que tout ce qu'ils ont appris dans leurs cours est rapidement démodé. Je connais un ingénieur-chimiste, sorti l'un des premiers de l'Institut de Lyon, il y a quelques années, et depuis cette époque entré dans la grosse industrie chimique, qui répondait à une question sur la fabrication des nitrates par l'azote atmosphérique : « Je crois qu'on a déjà fait des essais de laboratoire, mais ça n'a jamais bien marché en grand ! » Comment eût-il été mieux renseigné : il n'a jamais lu, depuis sa sortie de l'Institut, que son *Bulletin de l'Association des anciens élèves*...

Parfois, il est d'ailleurs assez difficile de se procurer des revues techniques. Nous ne connaissons par exemple à Paris aucune bibliothèque ouverte le soir où l'on puisse trouver *Die chemische Industrie* ou la *Zeitschrift fur angewandte Chemie*. Mais justement si les chimistes sortant des Instituts comprenaient l'importance de l'étude bibliographique, leurs Unions créeraient des abonnements mutuels, des bibliothèques circulantes : ils collaboreraient eux-mêmes plus qu'ils ne le font aux périodiques, devenus ainsi plus intéressants, plus puissants et riches du fait du grand nombre de lecteurs ; et les bibliothèques publiques s'enrichiraient des revues journellement réclamées par les habitués.

La spécialisation. — Pour que ces lectures soient possibles, pour que la formation fondamentale professionnelle soit de suffisamment de valeur, il est indispensable de se spécialiser dans une ou quelques technologies. Quand on songe qu'il existe plus de vingt périodiques spéciaux consacrés aux industries de la fermentation, autant s'occupant de sucrerie, autant spécialisés dans la technologie chimique des textiles ; il est de toute évidence qu'il

(1) Elie Laurent, *Du chimiste et du laboratoire considéré comme cause de développement de l'industrie allemande. R. G. M. C.*, 1899, p. 117.

(2) *Revue de métallurgie*, 1909.

faut borner étroitement son choix. Dans la plupart des Instituts et Ecoles techniques de l'étranger, on a su comprendre cela beaucoup mieux qu'en France. C'est une curieuse conséquence de notre ancienne avance en matière d'enseignement et de notre centralisation : comme l'a fait très justement remarquer M. Haller (1), « nos écoles de Paris avaient seules le privilège de doter nos industries des auxiliaires dont elle avait besoin. L'enseignement encyclopédique qu'on y donne pourvoyait à tout, et le Polytechnicien comme l'ingénieur de Centrale remplissait indifféremment les fonctions d'ingénieur, de constructeur, d'électricien, de chimiste, etc. Cette conception de l'éducation, possible encore en 1830, ne saurait plus être mise en pratique de nos jours. » De fait, on l'a modifiée, mais, surtout chez nous, pas encore suffisamment. Sans étudier la question en détail, il nous suffira de citer quelques faits d'après les plus récentes publications de spécialistes : à l'Université Mac-Gill, l'une des plus riches d'Amérique (2), des sections spéciales forment les chimistes d'une part, les ingénieurs-chimistes de l'autre ; après deux années d'études communes à tous, viennent deux années de spécialisation. A la *Technische Hochschule* de Dresde (3), même distinction entre chimistes et futurs chefs de fabrication, l'enseignement diffère profondément dès la première année ; à cette dernière, il y a des sections pour les chimistes, les électro-chimistes, les chimistes pour l'alimentation, les ingénieurs-chimistes spécialistes en matière d'éclairage.

En France, au contraire, on ne forme dans les Instituts que des chimistes moulés tous sur un même modèle ayant des notions de tout mais forcément ignorants de la moindre technologie. Évidemment ils se mettront au courant de l'usine, et on peut prétendre qu'une solide culture générale est préférable à une spécialisation trop hâtive et trop bornée. Mais il ne s'agit pas d'amoindrir la valeur des étudiants en abaissant le niveau de l'enseignement. Cette culture générale une fois acquise devrait être ensuite convenablement complétée. Cela, d'ailleurs, n'entrainerait pas une augmentation de la durée des études disproportionnée au résultat à acquérir. « Un cycle total de cinq années ne me semble pas exagéré, eu égard à la nature des besoins de l'industrie chimique », remarque très justement Meldola, et il ajoute : « il faut bien sept ans pour faire un bon médecin et cinq ans pour un légiste ».

Nul doute que l'on ne vienne bientôt à cela d'ailleurs. Dans le programme innové cette année par M. Thomas à la Faculté de Clermont-Ferrand, et qui est bien le mieux compris de tous ceux de nos Instituts universitaires de chimie, les jeunes ingénieurs-chimistes, que l'on veut, avec grand raison, autant ingénieurs que chimistes, suivent une dizaine de cours de mécanique, de législation industrielle, d'appareillage, etc. Et, la dernière année, les études de chimie sont bornées à un seul travail original (préparation d'une sorte de thèse). Toutes réserves faites sur la singularité de l'établissement, d'un tel enseignement, en un centre si peu industriel que l'Auvergne ; il faut reconnaître que, si le programme est très rationnel en principe, il est absolument faussé du fait de la réduction à trois années du cycle d'études. Evidemment pour attirer les élèves, qui dans la région doivent être plutôt rares, on ne pouvait pas porter à quatre ou cinq années la durée des études, de trois ans partout ailleurs. Mais si les autres Instituts adoptent de tels programmes — et cela sera —, il deviendra indispensable d'augmenter en conséquence le temps minimum d'étude.

Non seulement la spécialisation doit être orientée vers telle ou telle technologie ; mais la formation des techniciens doit être différenciée peut-être de façon plus profonde encore, selon le rôle qu'est destiné à jouer le chimiste dans l'industrie choisie. Le chef de fabrication n'a besoin ni des connaissances, ni des aptitudes indispensables à l'analyste ; le chimiste de recherches a une fonction essentiellement différente de celle du chimiste de contrôle : méthodes employées et moyens à mettre en œuvre diffèrent essentiellement de l'un à l'autre cas.

Il serait donc indispensable, d'abord de diviser les élèves d'un Institut de chimie, sitôt après la première année d'études, en ingénieurs, analystes, chercheurs, comme on le fait à l'étranger. Sa réforme entrainerait la disparition de quelques établissements de province, où l'on recrute péniblement une dizaine d'élèves par année ; mais ce serait double avantage : on éliminerait les non-valeurs, venus là parce que l'accès y est facile et qu'ils furent « recalés » aux concours d'entrée d'autres écoles ; on désencombrerait la carrière.

Cette spécialisation faite, on s'efforcerait de ranger les élèves dans les sections, non d'après la vogue de chacune ou la mode d'un moment, mais en raison des aptitudes de chacun et des fonctions qu'il sera appelé un jour à prendre ; viendrait, pendant la quatrième et cinquième année, une seconde spécialisation, cette fois par différentes technologies. Les étudiants devraient alors au besoin quitter le premier Institut pour gagner quelque autre établissement comportant une école consacrée à telle ou telle industrie.

Il y a tout lieu de supposer que la réforme serait d'ailleurs bien mal accueillie des intéressés. D'abord parce que les étudiants ont tous hâte d'avoir terminé leurs études, fût-ce pour végéter ensuite deux, trois ans, ou même plus, à deux mille ; mais surtout parce qu'ils estimeraient probablement le changement préjudiciable à d'autres points de vue. Un jeune collègue à qui je conseillai, après sa sortie de l'école, un séjour dans un Institut spécialisé d'outre-Rhin, me répondait : « Sans doute, j'aurais beaucoup à gagner. Mais ce serait dangereux. Cela me limiterait trop ensuite pour trouver une situation. Si je fais de la brasserie ou de la teinture, par exemple, me voilà disqualifié pour toute place qu'on

(1) *R. G. M. C.*, 1898, *loc. cit.*
(2) Pelletan, *Technique moderne*, 1910.
(3) L. Fabre, *Revue générale de chimie*, 1910.

peut m'offrir en distillerie ou dans des usines d'engrais ! »

Singulier raisonnement, qui, hélas! est justifié par la façon dont les jeunes chimistes se « casent » le plus souvent tant bien que mal, et plutôt mal que bien. Mais ne pourraient-ils, ne devraient-ils pas chercher à rendre plus rationnel ce choix ? Les industriels exigent déjà maintenant des chimistes ayant fait de la pratique; le jour où ils pourront le faire, ils voudront des techniciens ayant spécialisé aussi leurs études théoriques.

De ce qu'une expérience d'augmentation de la durée des études fut tentée autrefois sans succès par Lauth à l'Ecole de physique et de chimie, ne concluons pas que les années supplémentaires seraient inutiles. D'abord les étudiants y gagneraient en culture générale — et ils en auraient grand besoin : je connais des jeunes ingénieurs-chimistes, diplômés d'établissements d'Universités au cours de ces dernières années, qui n'avaient jamais entendu parler de la loi des phases, et ni, comme je l'ai dit, qu'on fabriquât industriellement des combinaisons nitrées extraites de l'air ! — Ensuite et surtout s'y spécialiser.

Ce complément d'études serait d'autant plus nécessaire, qu'au contraire de ce que l'on croit souvent, il est extrêmement difficile, au jeune chimiste sorti de l'Institut, de compléter lui-même ses connaissances théoriques de la technologie dont il s'occupe. Il le pourra faire aisément sans doute s'il est dans le laboratoire d'une puissante affaire, avec des chefs qui le guideront, une bibliothèque où il trouvera les documents indispensables. Mais, et c'est le cas le plus fréquent, si le chimiste débute seul, il lui est impossible d'acquérir les connaissances théoriques dont il aurait cependant tant besoin ; et quant à la pratique, ou il s'y soumet aveuglément, ce qui est bien regrettable de la part d'un chimiste, ou il arrive à la comprendre et à la perfectionner, mais après des années de tâtonnements semées de gaffes ! « Je n'ai commencé à bien connaître le blanchiment, nous disait l'un des techniciens les plus autorisés en la matière, M. Tailfer (1), que le jour où je quittai ma situation de directeur d'usine : je pus seulement dès lors connaître, étudier, apprécier à loisir et comparer aux enseignements de la pratique tout ce qui s'écrivait et se brevetait en France et à l'étranger concernant cette technologie. »

On conçoit en effet que l'étudiant d'une vingtaine d'années, muni déjà d'un bagage de connaissances, doive être désormais soumis à de plus larges disciplines. Par suite même de la spécialisation, le « cours » perdra beaucoup de son importance. « En général, comme le dit Meldola, le professeur puise ses informations dans les livres ; or ceux-ci sont pleins d'erreurs et de vieilleries en ce qui concerne les procédés de fabrication. » Evidemment le reproche ne s'appliquerait pas à des maîtres spécialisés eux-mêmes, qui seraient absolument indispensables, et qu'on pourrait trouver aisément : les techniciens conférenciers de Physique et Chimie, par exemple, sont, je pense, aussi compétents que possible dans la technologie dont ils entretiennent les élèves. Mais surtout, le cours répond à une conception élémentaire et inintelligente de l'enseignement : les élèves de dernières années des Instituts de chimie devraient surtout être guidés, conseillés ; non recevoir des « leçons » didactiques, si éloquentes qu'elles puissent être. On les apprendrait à trouver eux-mêmes les renseignements dont ils auraient besoin, — en sorte que, sortis de l'école, ils ne se réfèrent pas toujours, en tout et pour tout, au « cours » pris à l'école, comme je l'ai vu faire à plusieurs jeunes centraux. — On les mettrait d'ailleurs en garde contre la non-valeur de tant de compilations. On stimulerait leur initiative et leurs idées.

Outre la valeur pédagogique d'une telle institution, son importance industrielle serait considérable. Ces professeurs techniciens spécialisés — à condition qu'on les choisisse d'après la valeur et les services qu'ils sauraient rendre, plutôt que par des considérations de politique, d'âge ou de relations — pourraient, aidés de leurs élèves, faire quantités d'essais, de déterminations qui seraient très utiles pour les praticiens, mais qu'actuellement personne ne songe à effectuer, parce que ce n'est ni assez marquant, ni assez intéressant pour le savant, et qu'au demeurant nul n'en saurait gré aux chercheurs. Même s'ils n'y faisaient pas de pratique, au sens étroit du mot, les étudiants pourraient apprendre là quantités de choses de la plus haute importance technologique. Actuellement, il est absolument impossible à un jeune chimiste, se destinant à certaines industries, de trouver à les étudier théoriquement, à moins d'émigrer outre-Rhin. Il existe cependant des embryons de spécialités : on fait beaucoup de photographie industrielle à Lyon, on peut étudier les résines à Bordeaux, la savonnerie à la Faculté des sciences de Marseille (où il n'y a d'ailleurs qu'un cours libre, c'est-à-dire bien instable), la brasserie à Nancy, la papeterie à Grenoble.

Point ne serait besoin d'écoles distinctes spéciales, comme celle de Douai par exemple, pour les industries agricoles, ce qui coûte évidemment fort cher ; il suffirait d'ajouter à chaque Institut général un enseignement bien distinct complémentaire, s'adressant aussi bien aux élèves de l'Institut qu'à ceux d'autres écoles. Naturellement, — encore que ce paraisse tout simple, on ne le fait pas toujours — « l'enseignement doit être dirigé en vue de l'industrie de la région : elle sera métallurgique dans un centre minier, électro-chimique dans un autre, on s'occupera de teinture et d'impression là où ces industries dominent (1) ». C'est le seul moyen de pouvoir recruter suffisamment d'élèves, de leur trouver des débouchés, de pouvoir organiser des conférences de pratique par des chimistes et ingénieurs spécialistes.

Il suffirait de développer ainsi, dans des centres

(1) Cf. la préface de notre ouvrage sur « Le Blanchiment » de *l'Encyclopédie des Aide-Mémoire*, de M. Léauté.

(1) L. Lefèvre, L'Enseignement pratique de la Chimie. *R. G. M. C.*, 1898, pp. 193, 422.

différents, des enseignements spécialisés, en les dotant de moyens suffisants d'action pour compléter heureusement les Instituts généraux de chimie. Mais qu'il soit bien entendu que les jeunes gens sortant simplement de là n'ont pas terminé leurs études : qu'on ne leur donne de diplômes d'ingénieur qu'après long stage dans un laboratoire d'école spécialisé et achèvement d'une « thèse » consacrée à quelque étude pratique de la technologie étudiée, où ils auront pu mettre un peu de personnalité, un peu d'initiative, donner la mesure de ce qu'ils valent et permettre à leur futur employeur de juger d'après cette lecture, et leurs aptitudes, et leur connaissance, autrement et mieux que par la vue d'un diplôme ou de banales recommandations.

Un dernier mot : pour réaliser un tel programme, ne faudrait-il pas des ressources si considérables qu'on ne les puisse pratiquement trouver ? Poser la question, c'est la résoudre. Nous pouvons faire ce que font les étrangers à notre porte : « Rien qu'à Nancy, il faudrait 4 ou 5 millions non pas pour égaler Strasbourg où l'on a dépensé jusqu'à présent plus de *dix-sept millions*, disait, en 1897, M. Haller (1), mais pour avoir un ensemble d'Instituts appropriés à toutes les sciences qui s'y enseignent ». Si même on le voulait, je suis persuadé que les réformes pourraient être réalisées sans dépenses supplémentaires, peut-être même en réalisant des économies. Qu'on supprime quelques-unes de ces Universités de province, sans élèves, aux installations pitoyables, aux maîtres qui, s'ils ont de la valeur, n'aspirent qu'à venir à Paris, souvent plutôt par la politique que pour les travaux originaux (c'est plus à la portée de tous, l'effet est plus sûr et plus rapide). Qu'on réunisse ces enseignements parallèles qui à Paris (Physique et Chimie, Institut universitaire), à Lille (Instituts du Nord et de la Faculté se concurrencent, se gênent, coûtent inutilement trop. Enfin et surtout qu'on évite ces cumuls d'emplois, qui empêchent les savants arrivés de travailler et de produire, qui forcent les jeunes à végéter si longtemps ; qu'on sache choisir pour chaque situation le professeur bien qualifié à la remplir : « Le savant le plus autorisé, le plus compétent en électro-chimie, celui qui en France a fait faire les plus grands progrès à cette science naissante, M. Moissan, *est professeur de toxicologie* à l'École de pharmacie », disait naguère M. Haller ; et ce n'est pas changé depuis, oh non ! : « il fallait un technicien, ce fut un biologiste que l'on nomma », constatait ironiquement un moderne Figaro à propos de la succession de Moissan à l'Institut de la rue Michelet (2).

Nous ne nous faisons pas d'illusions, les choses continueront longtemps leur cours habituel, et si même quelque voix très autorisée prenait l'initiative de lancer, si j'ose dire, des pavés dans la mare aux grenouilles, cela n'aurait pas le moins du monde d'importance : depuis des années, M. Pelletan, le sous-directeur de l'École des mines, menait campagne pour la réorganisation du haut enseignement technique ; il est mort sans avoir vu le moindre changement. On se heurte ainsi à trop d'intérêts et à trop de routine. N'importe, il est bon, malgré tout, de signaler tant de détestables errements.

(1) *Revue générale des Sciences* : L'Industrie chimique, l'Enseignement et les Universités.

(2) H. Rousset, *Revue générale de Chimie*, 1909.

§ II. — Les industriels et leurs techniciens.

On éprouve vraiment une impression de tristesse à lire, dans les comptes rendus de l'enquête faite au cours de ces dernières années par les collaborateurs de la *Revue Scientifique*, les réponses d'un certain nombre, hélas trop élevé, d'industriels de la chimie appliquée. « L'industrie de la bougie n'a rien de commun avec la chimie », dit l'un ; « la direction d'une fabrique d'eau de javelle est plus commerciale que chimique », dit l'autre ; un troisième affirme que « la chimie ne peut servir à rien dans l'industrie du savon *qui se fait toujours de la même façon* » ! Heureusement, ce n'est là qu'une minorité, et j'imagine que ni dans les matières colorantes, ni en impression, on ne trouverait de fabricant parler ainsi. Mais c'est encore trop qu'il s'en puisse trouver quelques-uns dans des industries chimiques. Et même parmi les industriels qui se rendent compte, dans une certaine mesure, de l'utilité du chimiste, il existe souvent un état d'esprit voisin de la défiance, que j'eus plusieurs fois l'occasion de constater comme beaucoup de mes collègues. D'où vient ce manque de confiance ?

Parfois de l'ignorance. Il existe encore certains fabricants, successeurs de leurs pères, et grandis dans l'usine qu'ils n'ont pas quittée, ou techniciens improvisés au hasard des propositions d'un marchand de fonds ; pour qui sont dangereux tout progrès et tout risque d'augmentation de frais. Mais plus souvent il s'agit moins d'une complète ignorance que d'un manque de saine appréciation du rôle du chimiste et des services qu'il peut rendre. L'industriel a employé des chimistes et, n'ayant pas obtenu les résultats attendus, conclut à leur inutilité. Mais qu'en attendait-il donc ?

« Les industriels, confiant leurs travaux à un état major de chimistes capables, furent désappointés parce qu'ils ne virent se réaliser aucun prodige », remarque Meldola en Angleterre ; en France, dit au cours d'une chronique de note très juste R. Sallior (1), « quand par hasard un industriel a recours à un savant, c'est souvent dans un cas *in extremis* et pour lui demander tout simplement de la magie blanche ou de la sorcellerie : il faut que le chimiste attaché à l'usine ait résolu dans l'année courante la question posée, et payé ses frais et émoluments par un résultat palpable.

On conçoit que, dans ces conditions, aucun technicien ne puisse répondre aux exigences de l'industriel qui l'emploie. Mais même quand elles sont plus justement raisonnées, les espérances de

(1) La Réconciliation de la Science et de l'Industrie. *La Nature*, 1906.

l'industriel sont souvent trompées : c'est que son chimiste ne fait pas ce qu'un autre aurait pu faire, c'est que, mal dirigé ou mal secondé, il gâche ses efforts et les sacrifices consentis par le fabricant. Tout ceci vient, croyons-nous, d'abord de ce que le choix des chimistes par les industriels est fait le plus souvent de la façon la plus irraisonnée, ensuite de l'idée fausse que l'employeur se fait du travail à attendre de son employé.

Le choix des chimistes. — Deux sortes de considérations guident presque toujours uniquement le chef d'usine dans le recrutement de ses collaborateurs : 1° les questions de relation ; 2° les questions de diplômes. Si les recommandations peuvent être une preuve de valeur — quand elles viennent par exemple d'un collègue ayant employé le postulant, d'un professeur l'ayant formé — ; dans la plupart des cas, il n'en est pas ainsi. Les recommandations se prodiguent trop souvent n'importe comment et n'importe à qui ; chacun le sait, mais tous s'en servent, et bien souvent encore, c'est le seul moyen de pouvoir être introduit par exemple près d'un industriel qui sans cela se fût refusé à vous écouter. Le moyen est d'ailleurs si commode : on s'épargne la peine de juger les gens, ce qui est parfois assez difficile, on plaît à des amis, qui, le cas échéant, vous rendront le même service ; et puis il semble que le candidat recommandé, fût-ce par l'intermédiaire de dix personnes qui se connaissent à peine, est ainsi connu, sûr, inspire bien plus de confiance : il ne trahira pas les « secrets » de fabrication appris à l'usine. De fait, j'eus l'occasion de voir des collègues qui purent trouver des situations grâce à une suite invraisemblable de recommandations dont on peut trouver l'analogue dans maint récit humoristique de nos auteurs gais.

Il est évidemment bien préférable de choisir le chimiste d'après les études qu'il a faites. Mais là encore il faut se garder d'un parti pris trop commode, qui dispense de tout examen et conduit à des résultats faux. Quels que soient l'esprit de corps d'une école et la façon dont les élèves y sont façonnés sur un même modèle, ceux-ci heureusement conservent leur personnalité, leurs qualités, leurs défauts. L'industriel s'imagine trop souvent que le fait de sortir de tel institut implique chez le technicien l'existence d'un « bloc » de connaissances et de qualités que pouvaient très bien posséder les deux ou trois techniciens d'après lesquels il juge les autres, sans que ceux-ci soient aucunement taillés sur le même modèle. C'est ainsi que le directeur des établissements Kuhlmann, par exemple, affirme péremptoirement (1) : « Les élèves de physique et chimie savent trop de chimie et ne sont pas assez ingénieurs... Les polytechniciens débutants ne savent rien et sont absolument nuls en tout ; mais ils s'en rendent compte et sont modestes... ; quant aux centraux, il faut commencer par leur désapprendre ce qu'ils savent.... ils ont des idées d'élèves et non d'hommes... »

(1) *Revue Scientifique, loc. cit.*

Même abstraction faite de la tournure de l'esprit et des qualités du caractère, et au point de vue des seules connaissances techniques, il existe de grandes différences entre tel et tel élève d'une même Ecole. Au reste, la quantité et la nature des choses péniblement apprises à l'Institut importent relativement peu. Quoi qu'ils sachent et d'où ils viennent, les étudiants ont encore actuellement bien plus à apprendre qu'ils n'ont appris. Dès lors, une culture permettant de continuer leurs études suffit. Le diplôme indique simplement que celui qui l'obtient possède un ensemble de connaissances, toujours très restreint et partiellement inutile. Encore ne doit-on pas oublier que, sans avoir la commode preuve-parchemin de ce que l'on sait ou que l'on sut, on peut avoir un bagage équivalent ou supérieur.

« Si tous nos industriels n'ont pas trouvé dans le concours des chimistes qu'ils s'étaient attachés les avantages qu'il espéraient en retour au point de vue du développement et du perfectionnement de leur industrie, c'est que les critériums qui permettraient de choisir un chimiste formé aux besoins de l'industrie font défaut la plupart du temps... En Allemagne, les usines font des sacrifices très importants pour s'assurer le concours d'un chimiste expérimenté qui s'est fait connaître par des publications des recherches, des travaux originaux... ce chimiste en chef a sous ses ordres une armée de jeunes chimistes (1)... » dont on peut ainsi étudier la valeur. Ce moyen est-il donc le seul ? C'est évidemment le meilleur pour les grandes industries, mais pour les petites ? Ne serait-il donc possible à la généralité des fabricants de choisir leurs collaborateurs comme, toutes proportions gardées, leurs puissants rivaux choisissent un chef de recherches ?

Comment alors l'industriel pourrait-il trouver le chimiste ? De moyens pratiques, je n'en trouve qu'un vraiment rationnel, souvent usité en Allemagne d'ailleurs et pratiquement inconnu en France (2) à quelques rares exceptions près : l'insertion dans les périodiques techniques. Le choix est ainsi étendu à tous ceux que peut intéresser la proposition, et non aux seuls élèves d'un institut ou aux étroites relations de quelques personnes. Les candidats éventuels étant bien plus nombreux, on peut choisir, comme il serait impossible de le faire sans cela et avec toutes chances de succès, *the right man in the right place.*

A quel critérium s'attacher pour faire ce choix ?

La question est fort complexe et il serait inutile de répéter à ce sujet les idées déjà exposées lors de l'étude de la formation des chimistes. On pourrait, il est vrai, objecter à cela que les disciplines

(1) Ferdinand Jean, *Revue de chimie industrielle.* 1900.

(2) Il n'est employé que par les chimistes et presque jamais par les fabricants. Or c'est justement ceux-ci qui devraient trouver là le moyen de chercher le technicien possédant l'ensemble de qualités requises, fût-ce parmi certains lecteurs non à la recherche d'une situation, mais qui pourraient quitter la leur pour une autre convenant mieux.

idéales que nous avons tracées n'étant adoptées dans aucun Institut, l'industriel ne pourra trouver personne en sortant qui réponde absolument à ses desiderata. Sans doute. Aussi bien, la perfection idéale n'existe pas; encore peut-on s'en approcher le plus possible. Heureusement, la plupart des chimistes ne sont pas que ce qu'en a fait l'école d'où ils sortent : ils se sont ensuite formés eux-mêmes aux leçons de la vie. Ils ont dû prendre des initiatives, étudier plus à fond certaines questions. On conçoit donc que, dans ces conditions, l'industriel puisse très bien trouver des techniciens possédant, malgré l'imperfection de l'enseignement qu'ils reçurent, une valeur égale à celle qu'une éducation scolaire mieux comprise eût pu leur faire plus rapidement acquérir.

S'il s'agit d'un analyste, n'importe quel diplôme de chimiste suffit, les qualités de régularité, d'exactitude, de soins primant toutes les autres. Point n'est besoin non plus d'une longue expérience. Il est d'ailleurs indispensable, s'il ne s'agit pas d'un sous-ordre travaillant avec un chef de laboratoire, d'exiger des connaissances chimiques assez développées. Beaucoup d'analystes industriels, formés à l'usine même ou dans des laboratoires commerciaux, s'acquittent très bien de la besogne courante, qui sont incapables d'effectuer la moindre recherche qualitative et de modifier ou de choisir rationnellement telles méthodes nouvelles.

S'il est question d'un chef de fabrication, l'industriel doit exiger plusieurs années de pratique, non seulement dans la spécialité, mais si possible dans quelque autre industrie. Cela élargit les idées et apprend quantité de choses profitables. On fera passer les qualités d'autorité, de sang-froid, de rapide initiative, avant le savoir livresque.

Enfin, pour choisir un chimiste de recherches, il faut exiger du postulant de longues et fortes études déjà spécialisées sinon tout à fait dans l'industrie propre, du moins dans un sens d'orientation analogue : prendre un organicien qualifié par exemple dans une affaire de matières colorantes ou de parfums. Et surtout, il faut pouvoir juger le candidat d'après sa valeur personnelle, ses idées, son initiative; il est indispensable qu'il ait fait preuve déjà de telles qualités, pris quelque brevet, publié quelque volume, fait quelques travaux originaux.

L'industriel ne pouvant se permettre, en raison du peu d'importance de ses affaires, que d'avoir un seul chimiste s'occupant à la fois de fabrication, d'analyse et de recherches, pense qu'il est difficile de trouver la réunion de cet ensemble de qualités. Sans doute. C'est même pratiquement impossible. Aussi bien est-il alors préférable dans ce cas de borner le travail du technicien, qui par exemple s'occupera seulement des analyses, à l'exclusion des travaux de recherches ou de direction technologique. Mais il s'agit là du rôle que doit jouer le chimiste à l'usine.

Ce que l'industriel doit attendre du chimiste.— Comme nous le faisions remarquer précédemment, beaucoup de fabricants demandent à leurs techniciens des choses impossibles. C'est surtout en ce qui concerne le service des recherches que leurs desiderata sont souvent invraisemblables. Ils devraient cependant penser que tel progrès souhaitable de leur industrie, qui fut pendant des années cherché sans succès par quantité de savants, ne peut être réalisé sur commande, disposât-on d'une organisation spéciale de recherches. Il faut, pour entreprendre de tels essais, beaucoup de patience et d'opiniâtreté : « Des prévisions basées sur des notions scientifiques précises se sont trouvées mises en défaut par les faits, le résultat cherché n'a pas été obtenu? Il n'y a pas lieu de se décourager, de condamner la science acquise; la partie ne doit pas être considérée comme perdue, mais comme bonne à recommencer. L'occasion favorable finit toujours par se présenter, mais il faut la saisir au vol. On y arrive facilement, quand la volonté est constamment en tension vers le but poursuivi (1). »

Non seulement les recherches demandent beaucoup de temps et de persévérance, mais elles exigent la mise en œuvre de moyens compliqués et coûteux. On conçoit en effet que si l'on entreprend telle étude, il faille la pousser à fond pour la mener à bien; sans quoi, il ne faudrait pas conclure de l'insuccès que la réussite était impossible. L'exemple classique de la synthèse industrielle de l'indigo, effectuée à la *Badische* après plus de dix années de travail et plus de vingt millions de frais de toute sorte, témoigne de la difficulté des recherches industrielles.

Aussi conseillons-nous aux petits fabricants de ne pas tenter d'organiser un service de recherches. Sans doute, si leur chimiste est vraiment doué pour cela et riche d'idées nouvelles intéressantes, pourront-ils lui laisser faire quelques essais : de tout temps, les « soudaines illuminations » valurent parfois autant et plus que les longs efforts organisés. Mais il ne faut jamais trop espérer de ces recherches. Peut-être serait-il possible, comme le proposait Dreaper, de grouper ses ressources et ses efforts pour former un laboratoire commun de recherches? Si difficile que paraisse la réalisation d'un tel dessein, elle n'est pas impossible : le célèbre technicien américain Taylor, l'inventeur des aciers à coupe rapide et des nouvelles méthodes d'organisation du travail, accomplit tous ses travaux pour le compte de plusieurs aciéries, qui le subventionnèrent et mirent à sa disposition laboratoires et collaborateurs. Mais, à moins de posséder à la tête d'un tel service un homme dévoué et de valeur, ce qu'une réunion d'industriels ferait, croyons-nous, plus difficilement qu'un seul fabricant, une telle organisation ne peut donner de bons résultats; il est préférable de la réserver pour des laboratoires de contrôle (type de ceux des Syndicats de fabricants de sucre en France, Autriche-Hongrie, Allemagne, etc...).

Dès que l'établissement industriel acquiert une

(1) Le Chatelier, *loc. cit.* (*Discours...*)

grande importance, un service de recherches devient indispensable, tant pour s'efforcer de découvrir quelque perfectionnement que pour apprécier la valeur de nouveaux procédés, pour étudier toutes les petites questions de pratique, insuccès, imperfections qui seront signalés dans les divers ateliers et centralisés au laboratoire.

Il est dans l'intérêt de l'industriel de ne pas, dans ce cas, lésiner pour l'installation du laboratoire central. Des appareils perfectionnés feront gagner à ses chimistes un temps payé assez cher; des collections de périodiques, des fichiers spécialement établis lui permettront de s'affranchir du concours onéreux et souvent imparfait des agences de brevets. En dépit de l'apparence, une installation parfaite est souvent plus économique qu'un service rudimentaire, dont on ressent continuellement la gêne et qu'il faut modifier souvent. Nous ne saurions mieux conseiller aux industriels qui douteraient de cela d'entreprendre un voyage en Allemagne et de visiter (les fabricants allemands accueillent généralement volontiers le visiteur sérieux, qui ne demande qu'à passer rapidement sans vouloir trop voir, ce qui d'ailleurs lui serait impossible) les usines de Ludwigshafen, Leverkusen, Mainkurt, Hœchst... des grandes firmes de produits organiques synthétiques. Les laboratoires sont installés partout avec une profusion de commodités et de perfectionnements qui confinent au luxe; pourtant, les actionnaires reçoivent partout de 15 à 25 p. 100 de dividendes.

Autre exemple profitable que l'industriel trouvera là : chaque chimiste est directement intéressé aux résultats de ses recherches. Fort peu rémunéré au début, non seulement le technicien voit sa situation s'améliorer notablement dès qu'il a fait montre de valeur, mais si ses recherches ont pour conséquence la prise de quelque brevet rapportant à la firme un profit quelconque, il reçoit des primes proportionnées aux bénéfices ainsi acquis. C'est là un stimulant extrêmement actif, une façon d'agir équitable, un moyen de s'attacher parfaitement les chercheurs capables et de provoquer puissamment leurs efforts. Il va sans dire que le système de primes ne doit pas seulement être appliqué dans les services de recherches : les techniciens de fabrication et les analystes peuvent aussi apporter de notables améliorations dans leurs services respectifs, et, pour être souvent d'importance bien moindre que les découvertes du chimiste de recherches, elles sont intéressantes et ne sauraient trop être stimulées. L'idéal serait de faire ce qui existe dans beaucoup d'usines des États-Unis, où tous les ouvriers sont invités à mettre dans une boîte aux lettres spéciale, placée dans l'usine, leurs idées, leurs critiques, leurs « suggestions »; après examen par un service spécial, duquel ne fait partie ni contremaître ni directeur de fabrication, les propositions sont sélectionnées, expérimentées s'il y a lieu, modifiées au besoin, et valent de nombreuses primes au personnel.

§ III. — Le rôle du chimiste a l'usine.

Par cela même que le rôle du chimiste à l'usine est le plus souvent varié, complexe, mal défini, je crois qu'il convient de s'efforcer à le remplir simplement. Et je ferai d'abord un reproche à la plupart de mes collègues : nous ne sommes en général vis-à-vis de l'industriel ni assez simples ni assez sincères. Je m'explique. Les jeunes gens du dernier bateau affectent souvent de prôner le « bluff » comme un des meilleurs moyens de parvenir ; et comme ils ont grand'hâte de vite arriver, ils bluffent sans hésitation, plus ou moins, dès qu'ils s'imaginent obtenir par là quelque immédiate satisfaction. Bien souvent, hélas, le moyen d'ailleurs leur réussit ; justement parce que beaucoup d'industriels se font des capacités à exiger d'un chimiste et du rôle qu'il doit jouer des idées assez fausses, ils accueilleront peut-être favorablement le jeune diplômé affirmant avec assurance que ses capacites conviennent particulièrement dans le cas, puisque venant d'étudier toutes les industries chimiques à l'école et n'ayant eu encore le temps d'oublier, il n'ignore rien de ce qu'il faut savoir.

Fort bien. Seulement, quelques mois après, si peu chimiste que soit l'industriel — et même le plus souvent parce qu'il ne l'est pas — il s'aperçoit que rien ne va, que le chimiste fait des gaffes coûteuses, qu'il ne rend pas les services qu'on lui demande. On se quitte. Le chimiste est mécontent de l'industriel, et ce dernier jure qu'on ne l'y reprendra plus et que le laboratoire est un luxe ruineux et nuisible. J'ai vu à plusieurs reprises cette même comedie recommencer ; et sans doute la plupart des techniciens ont de pareils souvenirs. Or tout cela n'eût-il pas été évité, si le chimiste avait tout d'abord pris soin de prévenir le fabricant qu'il lui fallait, avant de rendre d'importants services, compléter son apprentissage pratique ; s'il le mettait en garde contre toute exagération en ce qui concerne la nature des services qu'un chimiste exercé peut rendre normalement. Ceux-ci sont assez considérables pour qu'il soit inutile d'exagérer.

Ce manque de franchise se retrouve souvent même chez de vieux empiriques à propos de petites vétilles. Dans quel laboratoire commercial ou industriel résiste-t-on à l'envie d'allonger les chiffres de deux ou trois décimales pour donner au lecteur une idée de merveilleuse précision ? Rien n'est plus facile que de trouver de tels chiffres au cours des calculs analytiques ; seulement ils sont faux. Résultat : l'industriel, quand il compare les chiffres obtenus sur un même produit par deux chimistes, ou même à un jour d'intervalle par le laboratoire de l'usine, conclut qu'à l'instar des augures d'autrefois, ces Messieurs doivent, dans l'intimité, avoir peine à se regarder sans rire !

Autre résultat plus dommageable encore : cette extrême pseudo-précision doit permettre d'établir dans certaines usines (dans les sucreries par

exemple) un contrôle parfait : on fait au laboratoire une comptabilité de tous les stocks de matières passant journellement de l'un à l'autre traitement, de chaque sorte de pertes. Mais, pour parvenir à l'obtention finale de résultats vraisemblables, on « corrige » les chiffres analytiques d'après les poids de matières premières et de produits fabriqués. Triste expédient. De là à faire les analyses « à l'œil », il n'y a qu'un pas. Et, tôt ou tard, le fabricant, ne fût-ce que par le plus simple des raisonnements, se convaine de la fraude. Quelle opinion peut-il avoir dès lors de son chimiste ?

Donc, soyons francs. Exposons simplement à l'industriel les services que nous croyons pouvoir lui rendre, réclamons les moyens d'action qui nous paraissent indispensables. Car le mieux est d'abord d'exiger les outils de travail, faute desquels on serait ensuite continuellement gêné. Et il y a beaucoup à perfectionner sous ce rapport dans la plupart des laboratoires d'usines. Une bibliothèque, par exemple, n'est-elle pas aussi utile qu'une balance ? Dans combien en trouve-t-on cependant ? Hélas que de fois cet indispensable moyen de travail est-il réduit au Wurtz (et encore, souvent sans les suppléments !) et au Fresénius, flanqués de quelques catalogues de constructeurs ! Si modeste que soit l'usine, du moment qu'elle possède un laboratoire et un chimiste, ce n'est pas trop grever le budget que de demander un ou deux billets de cent francs par an pour s'abonner à quelques périodiques techniques et constituer peu à peu une collection d'ouvrages de fond.

De même, l'installation et l'appareillage devront être l'objet de soins raisonnés. Que de pas par jour peut-on éviter au garçon du fait de l'emplacement rationnel de l'évier ; que de temps à gagner en substituant quelque appareil perfectionné à tel autre incommode ! Tout cela d'ailleurs peut être acquis à très peu de frais ; le rationnel n'a rien de commun avec le luxe ou l'élégance ; c'est le plus souvent l'idéale simplicité. On peut soi-même, avec l'aide du mécanicien de l'usine, construire, pour faire rapidement les analyses en service, quantité de petits appareils, moins jolis peut-être que ceux du fournisseur spécialiste, mais bien moins chers, et souvent d'emploi plus commode, parce que, conçus spécialement en vue d'un usage déterminé par l'analyste lui-même, ils comporteront d'utiles perfectionnements..

L'installation faite, reste à organiser le travail et déterminer le rôle que jouera le chimiste dans l'usine. Question de la plus extrême importance, que fabricant et chimiste devraient longuement examiner, discuter, méditer, au lieu de se mettre au petit bonheur et selon les circonstances en plus ou moins bonne harmonie avec le milieu. « Ce qui fait le succès de l'industrie chimique allemande, c'est notre genre d'organisation, notre ordre, notre persévérance ; ensuite vient notre science, qui est grande, parce que spécialisée, dit le professeur Fischer (1). Le vrai secret de notre réussite, la raison capitale plus importante que la sérieuse instruction des savants allemands, et même que leurs découvertes (qui, du reste, en sont la conséquence [N. de l'A.]), c'est l'*organisation* des usines. Là est le triomphe indiscutable de l'Allemand sur l'Anglais, le Français et même l'Américain. »

Il est d'autant plus nécessaire de s'appliquer à organiser convenablement le travail du laboratoire et le rôle du chimiste, qui comprend souvent fort mal ce dernier. Tout le monde a pu constater que pratiquement le mot chimiste est entendu comme synonyme d'analyste : même en Allemagne, le mot qui servait à désigner les chimistes il n'y a pas très longtemps signifiait « celui qui sépare ». Or, comme le fait remarquer E. Laurent, « le chimiste n'a pas fait quatre années d'études dans le but de devenir simple machine employée à précipiter, laver, sécher et peser : ceci est un travail délicat à la vérité, mais où l'intelligence n'a qu'une part tout à fait minime ». Or c'est ainsi que les choses se passent le plus souvent : l'industriel s'adresse au chimiste pour lui demander une analyse, sans même parfois lui donner les explications qui lui permettraient de faire le travail rationnellement ; on ne le consulte pas pour savoir si cette analyse s'impose, puis on tire des conclusions des chiffres obtenus, sans le consulter davantage.

Or le chimiste est cependant seul compétent pour poser le problème, le discuter et le résoudre. L'analyse est à la chimie ce que le calcul est aux mathématiques ; et de même que les opérations se font à la règle à calcul ou à la machine à calculer, de même certains dosages, ceux de CO^2 dans les gaz de la combustion par exemple, se font maintenant tout à fait mécaniquement.

Le chimiste industriel ne doit donc pas faire d'analyses, tout au moins celles qui reviennent journellement en série, ce qui lui prendrait un temps plus intelligemment utilisable ; il doit ne s'occuper que de la surveillance des essayeurs, des analyses sortant de l'ordinaire, de l'application des données analytiques aux choses de la fabrication. La besogne courante sera faite par de simples ouvriers formés à l'âge de quatorze ou quinze ans, et qui, n'ayant jamais à faire qu'un même travail, parviennent à une habileté extraordinaire. « A la *Badische A. S. F.*, rapporte Laurent, en deux heures et quart, un jeune homme de dix-huit ans effectuait par la méthode pondérale cinq dosages d'acide sulfurique fumant. » Naturellement, on n'obtient de la sorte des résultats exacts qu'avec une surveillance, convenable, exercée parfois à l'insu des essayeurs, en leur faisant analyser des produits de titre connu ; et on limitera leur rôle de façon à ce qu'ils ne soient pas tentés de se croire « chimistes » et de se faire passer comme tels, quelles que soient leur habileté, leur exactitude dans l'esprit du fabricant. Entendons-nous : il n'est pas question ici de précautions mesquines ou de jalousie ; mais nous connaissons des exemples de chimistes remplacés ainsi par des essayeurs soigneux et intelligents, et le fait est généralement

1 Cité par Hubet, *Voyage en Allemagne*.

dommageable non seulement pour le technicien évincé, mais ensuite pour l'industriel.

Cela n'implique pas que le chimiste doive se désintéresser de la chimie analytique usuelle appliquée aux essais de l'usine. Au contraire, dans la plupart des cas, par cela même qu'elles sont faites en série et qu'elles doivent être effectuées rapidement, en grand nombre, à peu de frais, il est impossible de modifier et de perfectionner considérablement les méthodes analytiques (1).

Par l'adoption de poids ou volumes spéciaux, on peut supprimer les calculs terminaux, un appareillage bien étudié permet de travailler plus rapidement, la division du travail entre plusieurs essayeurs amène une diminution notable du prix de revient des analyses. Dans son laboratoire, et pour les seuls dosages habituels, le chimiste peut faire montre d'autant d'initiative que le chef de fabrication dans l'usine. Il est indispensable que le chimiste soit au courant de tout ce qui se passe dans l'usine; il est utile pour cela de ne pas s'en rapporter au hasard : quoi qu'on en dise et malgré leur aspect trop officiel (atténué en pratique par l'habitude et la cordialité), les « Conférences » périodiques des usines allemandes de couleurs synthétiques, les « Rapports » journaliers des techniciens aux usines des sociétés Kuhlmann, de Saint-Gobain ont la plus heureuse influence. Chacun apprend tout ce qu'il importe de savoir et ce qu'il ignorerait si la communication vient, par exemple, d'un ingénieur avec lequel le chimiste est en froid. Chacun peut donner son observation ou son conseil; même quand la question paraît s'éloigner de sa compétence, et qu'on ait alors négligé de la lui soumettre, la remarque peut être profitable.

Nous avons vu en Allemagne une usine de produits chimiques où, pour un montage, on fit exposer le projet du constructeur au directeur, au chef de fabrication, à l'ingénieur, à l'électricien et au chimiste. Ce dernier fut chargé d'analyser l'alliage d'un robinet, pour s'assurer qu'il ne devait pas y avoir attaque par le liquide faiblement acide de la canalisation.

Vis-à-vis de ses collègues techniciens, le rôle du chimiste est délicat et difficile à définir. Il l'est d'autant plus que souvent les positions des uns et des autres présentent des différences par trop accusées. Les ingénieurs des grandes écoles, aux temps où il n'existait pas d'instituts de chimie, ont naturellement pris les situations que les chimistes spécialisés estiment être à même de mieux remplir. Maintenant encore, dans un grand nombre d'usines, les chefs, ingénieurs E. P. ou E. C. P., favorisent peut-être injustement leurs jeunes camarades aux dépens des chimistes. Il faut considérer que cela disparaîtra au fur et à mesure que les chimistes, en âge d'occuper des directions, remplaceront les ingénieurs; on ne doit pas non plus oublier qu'on peut être, quoique ancien élève de Polytechnique, aussi bon et meilleur chimiste que tel collègue sorti d'un Institut de chimie.

Nous croyons que le chef de laboratoire doit être avant tout un *témoin* assurant de façon la plus parfaite le contrôle de la fabrication. Ses indications devront être ou non appliquées, par le chef de fabrication, sous la responsabilité de ce dernier. Peut-être trouvera-t-on que ce rôle est trop borné et un peu ingrat. Mais, en pratique, il est indispensable de le limiter, pour éviter tout conflit. Il y a d'ailleurs avantage pour le fabricant à utiliser ainsi au mieux de son intérêt les qualités de chacun : le chef de laboratoire sera choisi par exemple jeune, audacieux, riche d'initiative; et le chef de fabrication plus âgé, plus expérimenté, plus pondéré. Evidemment, je suppose, comme ce doit être le cas dans les industries chimiques, que l'un et l'autre sont des chimistes.

Tout ceci est d'ailleurs loin d'être absolu et doit varier selon les conditions de chaque cas. Dans les petites usines, il arrive souvent qu'un seul chimiste dirige la fabrication et les essayeurs du laboratoire. Toutefois, si l'industriel peut le faire, il aura toujours avantage à ne pas chercher d'économie mal comprise et à posséder deux techniciens : c'est le seul moyen d'avoir un contrôle vraiment efficace, d'être mieux éclairé sur toutes choses, d'avoir sous la main un remplaçant éventuel, en cas de maladie ou de départ inopiné.

Des questions plus personnelles peuvent aussi jouer un rôle important dans la nature des services du chimiste à l'usine. Leur importance est considérable, elles ont sur le rôle du chimiste, la façon dont il l'entend, la manière de l'appliquer, l'influence la plus directe; il convient de s'y arrêter. Quelle situation est-il en mesure de réclamer ? Doit-il rester longtemps, toute sa vie peut-être, dans le même établissement, ou en changer parfois ? est-il préférable de se spécialiser étroitement dans une technique ou d'en connaître plusieurs ? Autant de questions auxquelles il convient de répondre différemment selon le caractère et les aptitudes de chacun. Il est cependant possible sinon d'établir à ce sujet des règles, du moins de donner quelques conseils. Les jeunes débutent en général maintenant à des appointements très bas : le nombre d'étudiants libérés chaque année des Instituts de chimie influe forcément de façon regrettable, et quoique certains d'entre eux, rebutés par les difficultés du début, abandonnent la carrière, la loi de l'offre et de la demande produit de déplorables effets (1). Le jeune chimiste débute à 1.800 francs, parfois même 15 ou 1.200 : on offre, de l'étranger, des situations à 200 francs par mois. Plutôt que de s'aigrir, il devra considérer les places de début comme un complément d'apprentissage; s'il n'a pas de fortune, il vivra simplement et, seul, travaillera pour tâcher de sortir de là au plus tôt. Il devra penser aussi qu'à tout prendre il sait peu de

(1) Cf., pour l'orientation générale de ces sortes de recherches : H. Rousset, *L'Industrialisation de l'analyse*, *Rev. Gén. de Chimie*, 1907.

(1) On lira, à ce sujet, avec intérêt l'ouvrage d'Estaunié, *Le Ferment*, qui, quoique contenant certaines exagérations, renferme de nombreux détails exacts et des observations extrêmement « vécues ».

choses, et acquérir le droit d'être plus exigeant.

On ne saurait assez conseiller aux débutants le séjour à l'étranger, non les voyages d'agrément à la Cook ou les séjours en family-house, mais l'expatriation pour le travail. Rien ne vaut cela pour mûrir l'étudiant, pour compléter ses connaissances, les fixer, en augmenter la valeur. « Les laboratoires et les livres, écrivait le regretté Etard (1), ne suffisent pas à ceux qui ont mission d'en user. Sans la connaissance des langues et la vue de ceux qui les parlent, de leurs laboratoires et de leurs usines, on arriverait tôt à une science limitée... La vue fréquente de ce qui est meilleur et pire élève notre somme de savoir et nous permet de le mieux répandre. Le voyage, le contact d'autres formes de la réalité valent l'achat d'une bibliothèque. »

Que ce soit à une demi-journée de Paris, dans cette dense agglomération d'usines de toutes sortes du Berg et de la Westphalie par exemple, ou dans une mine d'or de l'Afrique australe, le jeune technicien, libre de choisir selon ses goûts et les circonstances, aura toujours bien plus à gagner dans cette expérience qu'à rester préparateur à l'Institut ou essayeur dans quelque fabrique d'à côté. S'il se plaît là-bas et qu'il y réussisse, n'y peut-il pas vivre aussi bien sa vie qu'à côté de sa maman ? et s'il revient, il trouvera, toutes choses égales, situation meilleure que s'il fût resté.

De même il convient que le chimiste, au début de sa carrière, soit occupé, dans plusieurs usines, de quelques différentes technologies. On a souvent l'occasion en pratique d'appliquer certains enseignements observés dans des conditions toutes différentes. Il est bon, avant de fixer son choix, et pour n'avoir pas regret de sa détermination définitive, de voir de plusieurs côtés, de s'apprécier soi-même dans différentes conditions, pour analyser ses aptitudes et agir en conséquence. Après avoir fait du laboratoire et de l'usine, passé d'une petite usine à quelque grosse affaire, on oriente — d'ailleurs souvent, hélas, plutôt à cause des circonstances qu'à la suite d'un véritable choix rationnel — définitivement son choix. Il est en effet nuisible, étant données les habitudes françaises actuelles, de changer ensuite de situation : les grandes administrations vous sont fermées, où d'ailleurs, par suite du manque d'ancienneté, on serait dans un état d'infériorité très marqué ; les fabricants préfèrent souvent des jeunes, moins exigeants, qu'ils pourront payer moins et former à leur guise. Si bien qu'il est parfois bien plus difficile de trouver une situation à quarante ans qu'au sortir de l'Institut, cependant que l'attente est bien plus pénible.

Le choix fixé, nous avons dit de quelle manière le chimiste s'efforcera de remplir le mieux possible son rôle, et nous avons vu de quelle façon il y pourra parvenir. Là encore il devra savoir borner ses désirs et ses espérances. Sans doute, il est bon, il est nécessaire, d'avoir la volonté de vaincre, de « percer ». Mais seule une minorité a les moyens de le faire, moyens qui ne se confondent pas nécessairement avec la valeur. Il importe de savoir s'accoutumer aux conditions du milieu où l'on est, de comparer sa situation non à celle des camarades mieux placés sinon plus heureux, mais à celle des collègues qui réussirent moins bien. Il importe de considérer qu'à tout prendre, ce qui est résulte logiquement de causes ayant rationnellement agi : tel ancien étudiant, qui passa moins brillamment ses diplômes, avait des qualités de conducteur d'hommes qui nous manquaient ; tel autre, parvenu malgré sa réputation de cancre, eut des idées nouvelles, qui firent son succès. Il importe enfin, nous l'avons vu déjà, de considérer qu'il n'est de situation secondaire où l'on ne puisse faire montre d'initiative, de valeur.

D'ailleurs, c'est en faisant constamment et malgré tout son service, qu'à défaut d'entregent, on peut s'imposer et parvenir ; au reste, cette dernière sorte de qualité se suffit rarement à elle-même et demande à être doublée de vertus plus solides. On ne peut donc que gagner, quelques justes raisons qu'on ait de se plaindre, à ne pas saboter pour cela son rôle ou même simplement se désintéresser du travail.

Nous avons cru nécessaire d'insister ainsi sur le côté psychologique du rôle des chimistes industriels, parce qu'ayant remarqué là surtout des points critiquables. Quoique ce soit malheureusement plus une question de tournure personnelle, de caractère que de raisonnement, le mécontentement de leur sort nous a paru être trop fréquent chez un grand nombre de collègues. A tort. Si humble que soit la situation acquise, il est regrettable de songer sans cesse à son insuccès, il est vain de juger la réussite d'une vie au nombre de gros sous journellement gagnés ; il est ridicule, comme nous l'avons entendu parfois, d'attribuer son prétendu malheur à la méconnaissance par les fabricants du rôle que doit jouer le chimiste dans l'industrie. — C'était à nous qu'il appartenait de nous faire mieux connaître et de nous imposer plus fortement. Il fallait compléter convenablement nos études insuffisantes, ne pas nous borner à exécuter simplement la besogne tracée, mais à tâcher de la mieux faire qu'il n'était nécessaire, sans nous laisser rebuter par les insuccès et l'ingratitude. Mieux que nous ne l'avons su faire, « il fallait cultiver notre jardin ».

A. CHAPLET.

∴

L'article ci-dessus, par ses idées justes et équitables, par sa documentation sérieuse et ses aperçus originaux, présente un réel intérêt et mérite d'être lu et médité par les intéressés : industriels et chimistes.

Je n'ai d'ailleurs aucune illusion sur l'influence qu'il pourra avoir sur ceux dont dépend, en France, l'orientation des études de chimie technologique. Trop d'intérêts particuliers ou de clocher, trop d'ambitions et de courses aux honneurs ou aux places, trop de jalousies d'écoles sont en jeu, pour que l'on puisse espérer un changement, dont l'intérêt général profiterait.

Un fait certain et fâcheux, c'est qu'après avoir manqué de chimistes, il y a commencement de pléthore ; chaque Université tient à faire des chimistes industriels. Sont-elles bien qualifiées pour cela et leur esprit peut-il facilement s'orienter vers les applications techniques ? Question très controversée. En tout cas il serait prudent de faire moins de chimistes, cela permettrait peut-être de mieux développer leurs qualités.

L. L.

(1) *Revue Générale des Sciences*, 1898.

NOUVELLES COULEURS

Jaunes solides de Guinée 3 G et RL (*Actien Ges. für Anilinfabrik*).

(*Ech.*, *n*os *206 et 207*.)

L'intérêt de ces colorants pour laine est leur solidité à la lumière ; par contre, ils résistent modérément à l'eau froide, au lavage et au foulon. Aux alcalis, le *jaune RL* ne change pas, le *jaune 3 G* devient un peu plus rouge et plus terne, si l'alcali est énergique ; aux acides la nuance ne change pas, toutefois à la transpiration, les teintures se modifient un peu. La résistance au décatissage, au carbonnissage, au soufrage, au frottement et au repassage est satisfaisante.

Comme nuance, celle du *jaune RL* se rapproche de celle de l'ancienne marque *R* (voir *R.G.M.C.*, t. XIII, 231) ; celle du *jaune 3G* est jaune verdâtre.

La teinture s'effectue sur bain bouillant de sulfate de soude et d'acide sulfurique ; sur bain neutre, les colorants tirent peu ; le cuivre jaune et rouge, le fer, ternissent un peu la nuance ; l'étain et le plomb la laissent intacte. Le coton est teint faiblement.

Jaunes au chrome solide R, O et 5 G. — Brun au chrome solide T.V (*Soc. pour l'industrie chim.*)

(*Ech.*, *n*os *208 et 213*.)

Ces colorants sont bien solubles et unissent bien. On les emploie pour la teinture de la laine sous toutes ses formes pour nuances solides au foulon et à la lumière. La teinture se fait sur laine chromée ou par chromatage dans le bain ou après teinture, les résultats sont sensiblement les mêmes.

Jaune kiton SR. (*Soc. pour l'industrie chimique.*)

(*Ech.*, *n*° *209*.)

(Voir *R. G. M. C.*, numéro du 1er septembre 1910, p. 200.)

Erioviridine B (*Geigy*).

(*Ech.*, *n*° *211*.)

L'unisson excellent et la bonne solidité au foulon de ce colorant le rendent très intéressant pour la teinture de la laine.

Pour beaucoup de cas, la nuance vert bleuâtre est suffisamment résistante aux alcalis et à la lumière.

Le chrome ne l'altère pas, ce qui le rend propre au nuançage des colorants se fixant au chrome.

La teinture s'effectue sur bain additionné de 10 p. 100 sulfate de soude et 5 p. 100 de sulfurique, le bain s'épuise et devient clair, le coton reste intact.

Violet kiton solide 10 B. (*Soc. pour l'industrie chimique*).

(*Ech.*, *n*° *212*.)

Le *violet kiton solide 10 B* est un colorant acide pour laine, doué d'un unisson remarquable et d'une bonne solubilité. Aussi, peut-on l'ajouter, sans inconvénient, au bain acide bouillant, ce qui permet son emploi pour la production de nuances mode sur laine filée et en pièces, en combinaison avec le *jaune kiton solide* ou le *rouge kiton 5*.

Le coton n'est pas coloré ; mais la soie se teint comme la laine, ainsi les tissus laine et soie (*gloria*) sont-ils teints en nuances uniformes.

La teinture s'effectue sur bain renfermant 10 à 15 p. 100 sulfate de soude et 2 à 5 p. 100 d'acide sulfurique, 45 à 60 minutes, à l'ébullition.

Bleus solides mi-laine F, FR et F3 R. — Bleus foncés solides mi-laine B et R. — Bruns solides mi-laine GR et RD. — Bordeaux solide mi-laine FR. — Gris solide mi-laine G et BR. — Héliotrope solide mi-laine. — Jaune solide mi-laine G. — Noirs solides mi-laine J et SB. — Orangés solides mi-laine G et R. — Rouge solide mi-laine R. — Vert solide (*L. Cassella et Cie*).

(*Ech.*, *n*os *214 à 219*.)

Ces colorants teignent également le coton et la laine en un seul bain, les nuances sont régulières et bien unies. Les teintures présentent une bonne solidité à la lumière et au fer chaud ; les autres qualités répondent aux besoins courants.

La teinture s'effectue en bain neutre de sulfate de soude (5 à 20 grammes par litre). Pour les teintes claires, on entre à chaud la marchandise mouillée, et on fait bouillir lentement. Pour les nuances foncées, il est préférable d'entrer la marchandise sèche dans le bain bouillant et, après 40 à 50 minutes d'ébullition, on l'y laisse refroidir. On rince toujours après teinture.

Violet lanacyl (*L. Cassella et Cie*).

Ce colorant possède les mêmes propriétés de l'ancienne marque *B* (voir *R. G. M. C.*, t. II, p. 295), il s'en différencie par une nuance plus verte et plus bleutée, un meilleur unisson et une solidité plus grande au décatissage.

Il est destiné à la teinture de la laine en écheveaux ou en pièces, soit directement, soit pour nuancer les autres colorants lanacyl et obtenir des bleus marins à reflet rougeâtre.

Même procédé de teinture.

N° 206. — **Jaune solide de Guinée 3 G** (3 0/0) [*A.*].

N° 207. — **Jaune solide de Guinée RL** (3 0/0) [*A.*].

N° 208. — **Jaune au chrome solide R** (2 0/0) [*I.*].

N° 209. — **Jaune kiton SR** (2 0/0) [*I.*].

N° 210. — **Vert solide mi-laine GG** (4 0/0 [*C.*].

N° 211. — **Érioviridine B** [*G.*].

N° 212. — **Violet kiton solide 10 B** (2 0/0) [*I.*].

N° 213. — **Brun au chrome solide TV** (3 0/0) [*I.*].

N° 214. — **Bleu solide mi-laine F 3 R** (4 0/0) [*C.*].

N° 215. — **Héliotrope solide mi-laine B** (4 0/0) [*C.*].

N° 216. — **Brun solide mi-laine RD** (5 0/0) [*C.*].

N° 217. — **Brun solide mi-laine G** (5 0/0) [*C.*].

N° 218. — **Noir solide mi-laine SB** (7 0/0) [*C.*].

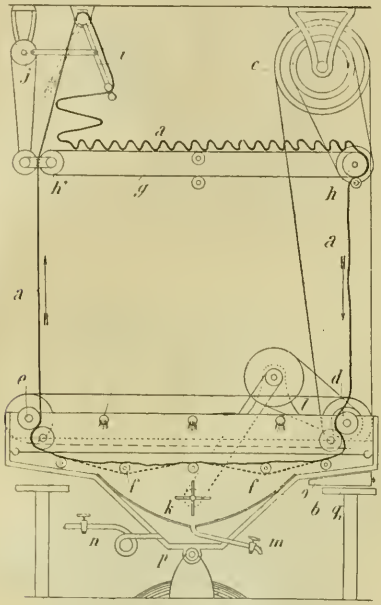
N° 219. — **Noir solide mi-laine J** (7 0/0) [*C.*].

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

VII. — TEINTURE

B. — *Machines et appareils.*

VII. — **TEINTURE des tissus à la continue**, par M. J. **GARNIER** (B. F. 407638). — Le tissu *a* est réuni bout à bout par ses deux extrémités, de façon à former un genre de ruban sans fin ; il est entraîné dans la barque *b* au moyen des rouleaux *d*, qui le poussent dans le bain et dont la vitesse est la même que celle des rouleaux *e*, lesquels effectuent sa sortie du bain ; dans le bain même, le tissu passe, sans être tendu ou « énervé », sur les contre-rouleaux *f* en forme de vis très allongées et disposées en sens inverse les unes des autres, ou formé chacun par moitié de deux pas de



vis contraires (c'est-à-dire droit et gauche) ; ces rouleaux à vis *f* servent à « enverger » ou à « supporter » le tissu et à supprimer complètement les « cassures » du tissu, en l'écartant continuellement pendant son passage dans le bain.

A sa sortie de la barque *b*, le tissu est entraîné, au moyen des rouleaux h^1, dans le « frôleur » *i* actionné par l'excentrique *j*, et il est déposé ensuite en plis serpentins sur la toile sans fin *g*, mise en mouvement au moyen des rouleaux *h* à une vitesse moindre de celle des rouleaux *d* et *e* ; pour teindre par exemple une pièce de 60 mètres, la toile sans fin, — si la longueur de la barque est de 6 mètres, — doit tourner 10 fois moins vite que le tissu est entraîné par les rouleaux respectifs durant son passage par le bain, pour permettre aux 6 mètres à leur passage par la barque de traverser le bain dans le même temps que les 54 mètres restants mettront pour retourner de la sortie à la rentrée dans le bain. Il va sans dire qu'on fait passer le tissu autant de fois par le bain que l'exige le ton de la couleur désirée.

Pour maintenir l'uniformité de la couleur du bain, une hélice barbotteuse *k* ou un dispositif similaire est aménagé dans la barque ; cette dernière peut être chauffée au moyen d'une conduite de vapeur *n* ou par tous autres moyens convenables. Les bouches *l* servent pour amener l'eau nécessaire à l'essorage, après avoir fait écouler le bain par le robinet de vidange *m*.

Toute force motrice (figurée dans le dessin par un volant *c*) devant être distribuée de façon proportionnelle aux différentes vitesses exigées, peut être employée pour l'actionnement de la machine.

Pour teindre des petits métrages, on tend le tissu entre les parois de la barque ou sur un cadre mobile qu'on place dans la barque ; on enlève ensuite les cales *o*, pour permettre à la barque de basculer sur son pivot *p*, ainsi que cela a été indiqué plus haut ; le tissu peut être séché directement en sortant du bain, en le plaçant avec le cadre mobile sus-mentionné dans une chambre chaude.

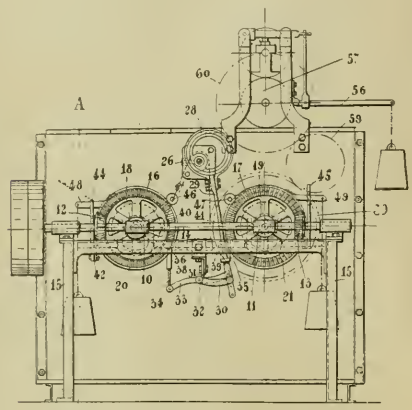
VII. — **TEINTURE en récipient fermé avec cylindres enrouleurs intérieurs**, par **ERCKENS** et **BRIX** (B. F. 407383). — Les appareils, dans lesquels le tissu déployé est enroulé, à l'intérieur d'un récipient fermé, au moyen de deux cylindres enrouleurs, la marche du dispositif enrouleur pouvant en outre être renversée d'une manière appropriée, offrent l'inconvénient que le tambour, qui produit le renversement de marche, est situé directement au-dessus des cylindres enrouleurs, ou que ceux-ci doivent être appliqués contre le premier, de sorte qu'il n'y a toujours qu'une petite partie du tissu déployé qui soit soumise pendant peu de temps seulement au bain de teinture, et que la fixation du tissu aux cylindres enrouleurs et son dégagement de ceux-ci ne peuvent être produits lorsque le récipient est rempli, ou bien l'inconvénient est que les cylindres enrouleurs sont en majeure partie disposés à l'extérieur du récipient qui se trouve alors partiellement ouvert, ce qui donne lieu à l'oxydation de l'indigo. Dans l'un et l'autre de ces cas, la teinture du tissu n'est conséquemment presque jamais profonde et parfaite, ou bien celle-ci exige un temps très long, et en outre la fixation et le dégagement du tissu dans le récipient rempli nécessitent des manipulations qui, pour la teinture en indigo, sont très douloureuses et très nuisibles pour les mains des ouvriers, à cause des bains de teinture qui sont le plus souvent très alcalins.

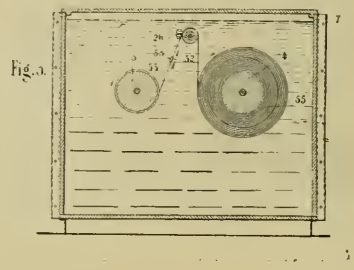
Avec l'appareil des auteurs, ces inconvénients seraient évités. Un grand morceau de tissu déployé est toujours déplacé à travers le bain de teinture dans un récipient fermé, le mouvement du dispositif enrouleur pouvant quand même être renversé automatiquement, et la fixation du tissu aux cylindres enrouleurs ou son dégagement de ceux-ci pouvant être effectués lorsque le récipient contenant le bain de teinture est rempli, sans que l'on ait besoin d'introduire les mains dans le bain de teinture. L'invention consiste essentiellement dans le fait que l'axe d'un rouleau de guidage, monté d'une manière connue à une certaine hauteur au-dessus des cylindres enrouleurs et pouvant tourner librement autour de cet axe, est relié rigidement à un étrier, qui s'étend sur toute la longueur de ce rouleau, et entre

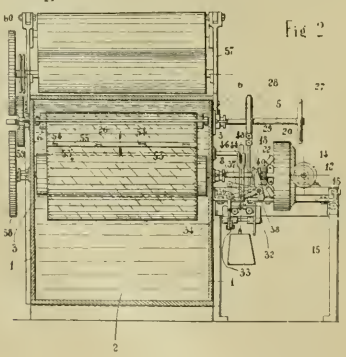
lequel et la surface du rouleau se déplace la bande du tissu, et est entraîné après que le tissu s'est déroulé entièrement du cylindre enrouleur, actionné par des barres de serrage, qui établissent une liaison susceptible d'être enlevée facilement entre un tablier prédécesseur cousu à l'extrémité considérée de la bande de tissu et un tablier prédécesseur fixé au cylindre correspondant, de manière à faire tourner l'arbre du rouleau de guidage et avec lui un excentrique, qui actionne alors le mécanisme de renversement de marche du dispositif de commande des cylindres enrouleurs pour débrayer le cylindre enrouleur actionné et embrayer l'autre.

La machine fonctionne comme suit :

Si le mécanisme de la machine occupe par exemple la position représentée sur le dessin et si, après que la bande de tissu a été reliée aux cylindres enrouleurs de la manière mentionnée ci-dessus, l'arbre de commande 14 est embrayé, le pignon conique 13 actionne l'accouplement embrayé 21 et fait tourner le cylindre enrouleur 4 ; celui-ci fait alors mouvoir la bande de tissu dans le bain entre l'étrier 26 et le rouleau de guidage, et l'enroule sur sa périphérie. Ceci se produit aussi longtemps que les barres de serrage, au moyen desquelles l'autre extrémité de la bande de tissu est fixée au tablier







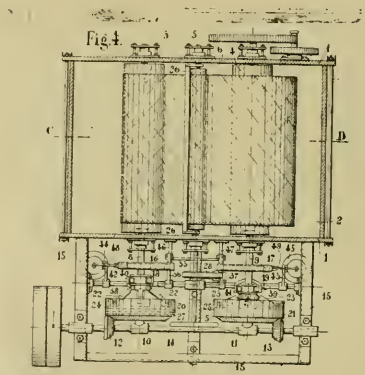


Fig. 1, Vue de face ; fig. 2, Coupe longitudinale ; fig. 3, Coupe transversale ; fig. 4, Plan.

prédécesseur du cylindre enrouleur 3, viennent heurter l'étrier 26. Celui-ci est alors entraîné, fait tourner l'arbre 5 et, avec ce dernier, l'excentrique 28. Le mouvement est transmis au levier double 33 par la tige d'excentrique 29, le levier 30 et l'arbre 32. Le levier 33 élève ainsi la tige 34 et abaisse la tige 35, et fait tourner les arbres 38 et 39 dans le sens des flèches au moyen des leviers 36 et 37. Par l'intermédiaire des fourches 40, 41, l'accouplement 20 est alors embrayé, tandis que l'accouplement 21 est débrayé, et simultanément, par l'entremise des leviers 42, 43 et des tiges 44 et 45 le levier de frein 48 est dégagé de la poulie 16, tandis que le levier de frein 49 est serré sur la poulie 17, de manière à freiner le mouvement de celle-ci et communiquer ainsi une certaine tension à la bande de tissu. Par suite du débrayage de l'accouplement 21 et de l'embrayage de l'accouplement 20, le cylindre enrouleur 3 tourne en sens contraire de la flèche, et la bande de tissu est enroulée sur lui, jusqu'à ce que les barres de fixation 52, 55 au moyen desquelles la bande de tissu est fixée au tablier prédécesseur du cylindre enrouleur 4, viennent choquer l'étrier 26 et l'entraînent avec elles. Le cylindre enrouleur 4 est alors de nouveau actionné et l'étoffe est déroulé du cylindre 3, traverse le bain en sens opposé et est enroulée sur le cylindre 4. Ce mouvement se continue jusqu'à ce que l'arbre 14 soit de nouveau débrayé.

On soulève alors, au moyen d'un crochet ou son équivalent, l'une des extrémités de la bande, aux barres 52, 55, puis on la détache et on laisse aller la bande de tissu entre les cylindres 57 de la tordeuse, jusqu'à ce qu'on puisse saisir l'autre extrémité de la bande et détacher les barres de serrage correspondantes 52, 55. Après avoir détaché les tabliers prédécesseurs cousus aux extrémités de la bande de tissu, et les avoir cousus aux extrémités d'une nouvelle bande, on introduit celle-ci de la manière décrite dans le récipient 1 et on la traite de la même façon. Le volant à main 27 permet d'effectuer aussi l'embrayage et le débrayage des accouplements 20, 21 à volonté, à la main.

CUIR (Teinture au large par pulvérisation), par M. **L. MASCELLI** (B. F. 410743). — La machine dont se sert l'auteur, et construite spécialement pour la teinture du cuir, sert à appliquer d'une façon

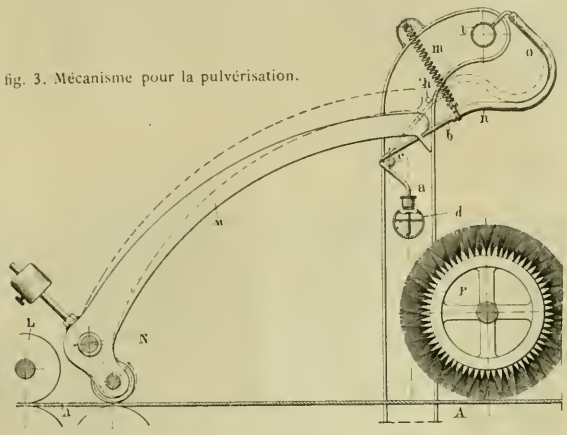


fig. 3. Mécanisme pour la pulvérisation.

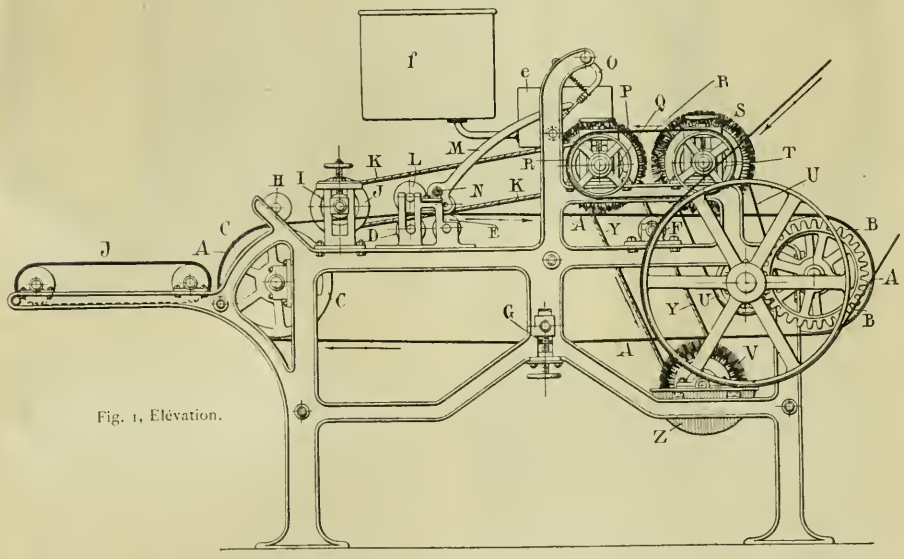


Fig. 1, Elévation.

Machine à teindre au large par pulvérisation.

uniforme et automatique, les différents bains de mordançage, teinture, finissage, lustre, imperméabilisation, etc., sur la surface du cuir dans toutes ses spécialités : mégis, tanné, chromé, etc. Elle peut s'appliquer, aussi pour la teinture du cuir artificiel, des tissus en général, feutres, carton, papier, plaques métalliques, etc.

La machine se compose d'une toile sans fin *A*. en-

traînée par un tambour *B*, supportée par un deuxième tambour *C* et par des rouleaux *D*, *E*, *F*. Un tendeur *G* sert à lui donner la tension voulue.

Au-dessus de la toile sans fin *A*, se trouvent :

1° Un rouleau compresseur *H* ;

2° Un rouleau extenseur *I*, commandé par une poulie *J* et un câble *K* ;

3° Un rouleau compresseur *L* ;

4° Une série de leviers *M*, articulés sur un axe *N* et commandant respectivement des pulvérisateurs *O*, montés à la partie supérieure du bâti ;

5° Une première brosse rotative *P*, commandée par une poulie *Q* et une courroie *R* ;

6° Une deuxième brosse rotative *S*, commandée par une poulie *T* et une courroie U.

Au-dessous de la toile sans fin *A*, est placée une brosse rotative *V*, commandée par un câble *Y* et plongeant dans un récipient *Z*, rempli d'eau continuellement renouvelée.

Cette brosse sert au nettoyage de la toile sans fin *A*.

Les pulvérisateurs *O*, représentés en détail par la figure 3, sont formés de deux tubes *a*, *b*, réunis par une charnière *c*, qui permet d'en rapprocher à volonté les deux extrémités. Les tubes *a* plongent dans un tube *d* en communication avec les deux réservoirs *e*, *f*. Le niveau du liquide est maintenu constant dans le tube *d* par le flotteur *g* du réservoir intermédiaire *e*.

Les tubes *b*, tirés par des ressorts *m* contre la butée *h*, sont reliés par des tubes en caoutchouc *n* au tube *i*, où il arrive de l'air sous pression.

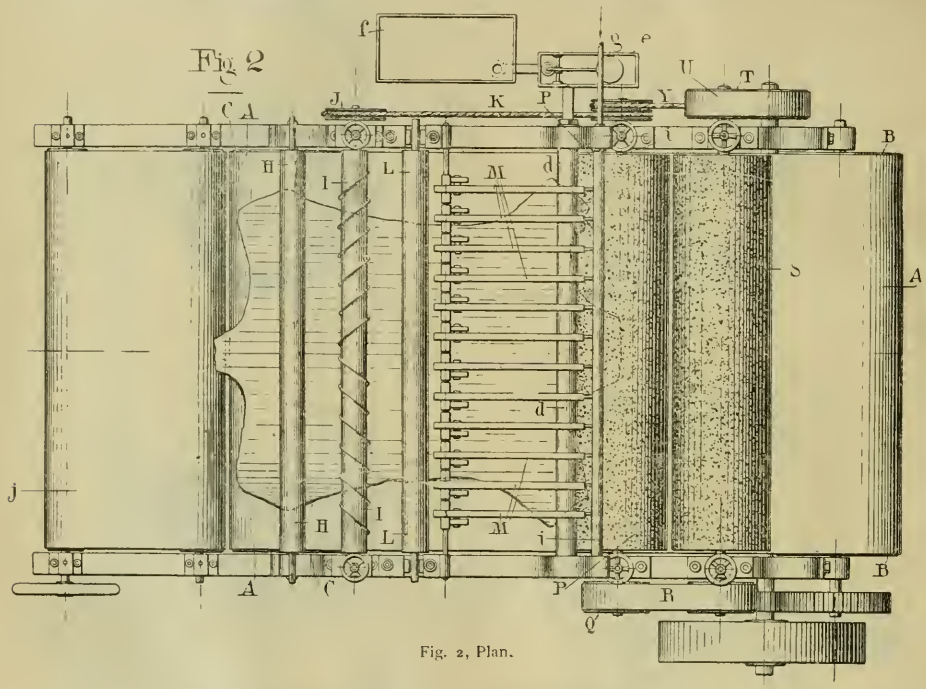


Fig. 2, Plan.

Le fonctionnement de la machine est le suivant :

Le cuir, tissu ou autre matière à teindre, préparé à l'avance sur la table mobile *j*, est engagé au-dessous du rouleau *H* et entraîné par la toile sans fin *A* sous l'extenseur *I* et les leviers *M*.

L'épaisseur du cuir fait relever les leviers *M*, qui font pivoter les tubes *b*, *b* et viennent se porter contre le point d'arrêt *h*. A ce moment, l'air comprimé, qui s'échappe par les extrémités des tubes *b*, aspire le liquide par les tubes *a*, et ce liquide est pulvérisé, sous forme d'une pluie fine, sur les parties du cuir engagées au-dessous des leviers *M*. Il est à remarquer que seuls fonctionnent les pulvérisateurs, dont les tiges ont été soulevées par le passage du cuir ou autre matière à teindre : il n'y a donc aucune dépense inutile de teinture.

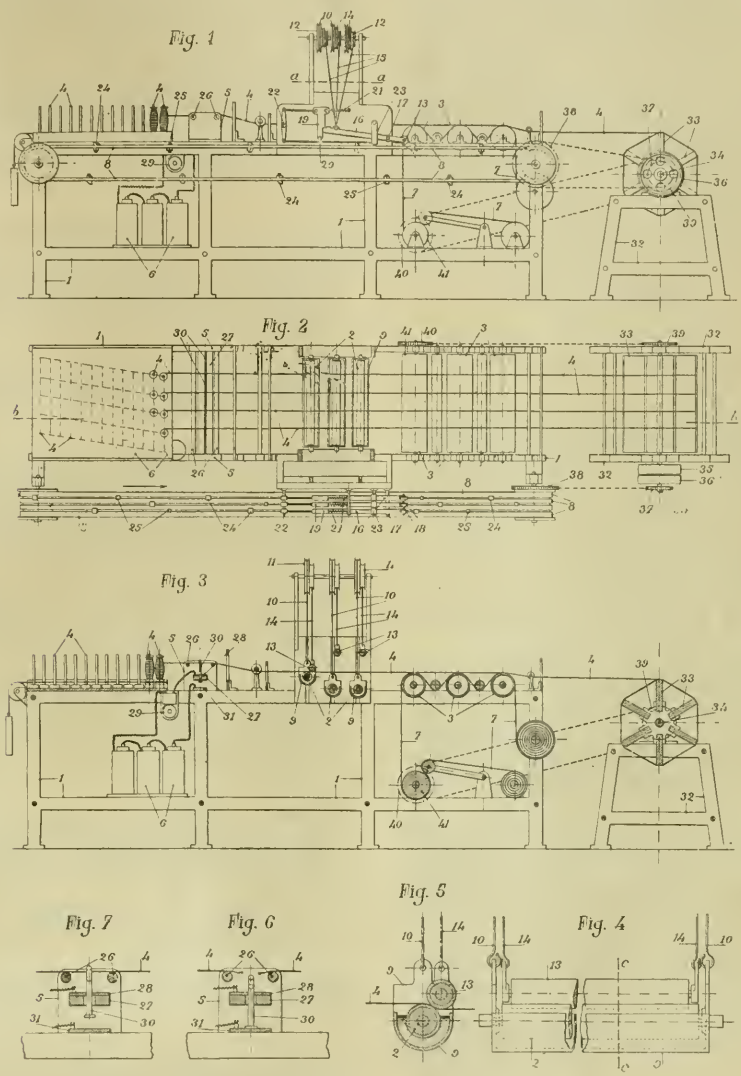
Les brosses *P* et *S* servent à égaliser le liquide projeté sur la surface du cuir.

VII. — **FILS DE TRAME (Teinture automatique des —)**, par MM. **FARRAT** et **DEGASCHES** (B. F. 412286). — La machine de MM. Farrat et Degasches est destinée à teindre automatiquement, en nuances variées sur leur longueur, un assemblage de fils destinés particulièrement à faire la trame des rubans dits « écossais », ou autres articles analogues, ce qui permet de fabriquer ces articles avec une seule navette et de remplacer de ce fait le battant brocheur.

Cette teinture s'effectue de la façon suivante :

La machine étant en marche, le mouvement du ruban métallique portant les touchettes s'effectue dans le sens de la flèche. Considérant la disposition des organes actionnant les appareils à encrage dans la position représentée par les figures 8 et 9, on voit que la tige 13 n'était pas au contact avec le rouleau encreur 2, le fil de trame sera entraîné sans qu'il soit imprégné de teinture (fig. 3). Lorsque la touchette 24 de forme ar-

rondie, portée par le ruban métallique, viendra heurter le galet 18, elle fera ainsi abaisser l'autre extrémité de ce levier, qui viendra s'engager dans l'entaille de la lame 19, qui sera ramenée dans cette position par le ressort 21. Le mouvement de cette lame aura pour conséquence l'entraînement du système articulé, dont la tige 23 prendra une position verticale après le passage de la touchette 24 (fig. 11). L'abaissement de l'extré-



Machine à teindre automatiquement les fils de trame.

Fig. 1, Elévation; fig. 2, Plan; fig. 3, Coupe BB; fig. 4, Elévation d'un des appareils d'encrage; fig. 5, Coupe CC; fig. 6, Avertisseur de fil rompu; fig. 7, Coupe de l'avertisseur des fils rompus.

mité du levier 16 a pour effet de produire par la corde 15 un mouvement de rotation de la poulie 12 dans le même sens; l'examen de la figure 10 montre que ce mouvement de rotation produira, par l'intermédiaire des cordes 14, la descente de la tige 13 et, par l'intermédiaire des cordes 10, la levée du réservoir de teinture 9 et de son rouleau encreur 2, jusqu'à amener leur contact avec le fil de trame, positions représentées à gauche du dessin à la figure 3, et en détail à la figure 5. La figure 3 montre bien que, pendant ce mouvement, le

fil de trame sera imprégné seulement de la couleur portée par le réservoir de teinture correspondant. Le mouvement de la courroie métallique continuant, on voit (fig. 11) que la touchette 25 de forme rectangulaire viendra heurter l'extrémité de la tige 23, qui pivotera autour de son axe, entraînant de ce fait le système articulé, ce qui dégagera forcément la lame 19 de son contact avec l'extrémité du levier 16, lequel reprendra alors la position représentée à la figure 9. Il se produira alors le mouvement inverse que celui-ci décrit dessus, c'est-à-dire que la tige 13 sera élevée pendant que le réservoir de teinture sera abaissé, le fil de trame sera alors entraîné sans être imprégné de teinture, position représentée à droite de la figure 3. En disposant judicieusement sur la courroie métallique les touchettes 24 et 25, suivant la longueur des teintures à obtenir sur les fils de trame, on voit que ces mouvements se répéteront automatiquement et successivement, non seulement sur des longueurs de fil quelconques, mais encore avec des couleurs différentes suivant le nombre de réservoirs employés.

Si, pendant l'opération, un fil venait à se rompre en un point quelconque, la tige 30, qui serait abandonnée de ce fait, viendrait au contact avec la plaque de cuivre 31 (fig. 5), établissant ainsi un courant électrique, qui mettrait en mouvement la sonnerie destinée à prévenir l'ouvrier de l'accident.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 1er SEPTEMBRE 1910[1]

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ A. — *Minéraux.*

Extincteur délayeur de lait de chaux [*P. Mortgat*] (1re add. 12155, du 1er février-26 juillet 1910, au B. F. 408852).

Procédé de préparation électrolytique des perborates et acides perboriques. [*E. A. Pouzenc*]. (B. F. 411258, 1er janvier-13 juin 1910.)

Procédé de traitement de la dolomie [*J. Gathy*] (B. F. 411396, du 8 janvier-15 juin 1910).

Production d'ammoniaque. [*Badische*] (B. F. 411446, du 10 janvier-16 juin 1910).

Conversion de nitrites en nitrates [*Badische*] (B. F. 411674, du 18 janvier-22 juin 1910).

Procédé pour extraire du peroxyde d'azote pur des mélanges de bioxyde d'azote et d'air obtenu électriquement [*Elektro-chemische Werke*] (B. F. 411693, du 19 janvier-22 juin 1910).

Procédé de conversion d'oxydes difficilement réductibles en d'autres composés [*O. Serpek*] (B. F. 411947, du 26 janvier-29 juin 1910).

Procédé pour la fabrication d'oxydes d'azote [*D. Tirnar*] (B. F. 412227, du 2 février-7 juillet 1910).

Appareil électrolytique pour la préparation du sodium [*Société d'électrochimie et L. Hulin*] (B. F. 412631, du 6 mai 1909-18 juillet 1910).

Procédé de traitement des matières résiduaires de l'épuration du gaz d'éclairage [*H. Simonni*] (B. F. 412305, du 29 avril 1909-9 juillet 1910).

Procédé d'absorption des gaz nitreux [*Badische*] (B. F. 412788, du 11 janvier-22 juillet 1910).

Procédé pour le traitement des lessives de décapage du fer [*L. Hirt* (B. F. 413067, du 26 février-30 juillet 1910).

Procédé de fabrication du protoxyde d'azote [*K. Söderman*] (B. F. 413785, du 21 janvier-25 juin 1910).

[1] Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres coupons internationaux.

Procédé de fabrication de composés nitreux [*K. Söderman*] (B. F. 413117, du 21 janvier-1er août 1910).

Procédé de fabrication de composés nitreux [*K. Söderman*] (1re add. 12327, du 17 mars-29 août 1910, au B. F. 413117).

Procédé de fabrication d'oxyde ferrique [*J. Gill*] (B. F. 413192, du 1er mars-2 août 1910).

Production d'un sel double d'hydrosulfite de zinc et de sulfite de soude [*F. Bayer*] (B. F. 413231, du 2 mars-3 août 1910).

Procédé de transformation du chlorure de baryum et du chlorure de strontium en chlore et les hydroxydes correspondants [*A. Clemm*] (B. F. 413553, du 12 mars-12 août 1910).

Procédé et appareil pour la production d'ammoniaque récupérable dans la fabrication de gaz de gazogène. [*Q. Moore, J. Cunningham et J.-W.-B. Stokes*] (B. F. 413651, du 16 mars-16 août 1910).

Procédé de raffinage du sel et de récupération de ses impuretés comme sous-produits [*G. Glasviet G. J. Muller*] (B. F. 413747, du 22 février-17 août 1910).

Procédé d'extraction de la magnésie hors des roches magnétiques [*G. Moressee*] (B. F. 413793, du 17 mars-18 août 1910).

Procédé et appareil pour la séparation de l'air atmosphérique en oxygène et azote [*G. Rottger*] (B. F. 413958, du 23 mars-23 août 1910).

Purification des gaz de grillage [*Badische*] (B. F. 1er avril-1er septembre 1910).

§ B. — *Organiques.*

Procédé pour la fabrication d'extraits secs sous forme poreuse facile à dissoudre et se résolvant facilement en poussière [*J.-F.-P. Kestner*] (B. F. 409053, du 6 février 1909). (Analysé p. 263.)

Procédé pour la production de bore di-o-oxybenzoate de zinc [*A. Foelsing*] (B. F. 411614, du 17 janvier-21 juin 1910).

Procédé pour la fabrication de composés de guanidine [*Stockholms superfosfat. Fabriks. a. b.* (B. F. 412219, du 1er février-7 juillet 1910).

Procédé pour la fabrication de sels d'urée [*Stockholms superfosfat Fabriks. a. b.*] (B. F. 412220, du 1er février-7 juillet 1910).

Procédé de préparation de l'aldéhyde formique [*C. Bouhard*] (B. F. 412501, du 11 février-15 juillet 1910).

Emploi de mousse d'argent comme produit catalytique agissant sur l'alcool.

Procédé pour la fabrication de cyanhydrique et de cyanures en général. [*C. Beindl*] (B. F. 412541, du 11 février-15 juillet 1910).

Procédé pour l'utilisation des produits de décomposition de certains composés du cyanogène *E. Collet et M. Eckardt*] (B. F. 412768, 18 février-22 juillet 1910).

Procédé ayant pour but l'obtention d'acide carbonique par au moyen des eaux d'épuration provenant de la fabrication du gaz d'éclairage et des fours à cokes [*A. Fillunger*] (B. F. 412975, du 23 février-28 juillet 1910).

Procédé pour introduire du chlore dans l'anthraquinone ou des anthraquinones halogénés [*F. Bayer*] (B. F. 412979, du 23 février-28 juillet 1910).

On traite les anthraquinones en milieu sulfurique concentré ou fumant par une quantité calculée de chlore, avec ou sans addition d'agent transmetteur.

Procédé de fabrication d'un tricitrate de lithium d'une pureté chimique absolue [*I. Szirmay et V. Arany*] (B. F. 413161, du 19 février-2 août 1910).

Procédé de production de nouveaux acides anthraquinone sulfonique chlorés [*F. Ullmann*] (B. F. 413412, du 9 mars-8 août 1910).

Procédé et appareil pour la préparation du diméthanal-di-sulfate cuivrique. (*F. Malvezin*] (B. F. 412954, du 31 mai 1909-28 juillet 1910).

Procédé pour rendre solubles des protéines, respectivement des substances contenant de la protéine. *Erste-Triester Reisschal. fab. a. g.*] (B. F. 413425).

Procédé de fabrication de l'acide carbonique. [*L. J. B. Déoune*] (B. F. 413777, du 12 mars-18 août 1910).

Procédé pour la production d'oxalates par chauffage de formiates [*Société pour l'industrie chimique*] (B. F. 413947, du 23 mars-22 août 1910).

Procédé de production de carbures d'hydrogène aliphatiques à plus d'une double liaison *F. Bayer*] (B. F. 414382, du 1er avril-1er septembre 1910).

Procédé et appareil pour l'extraction de la matière albuminoïde des végétaux [*J.-J. Geistdorfer*] (B. F. 412654, du 15 février-19 juillet 1910).

CAMPHRE. — **Procédé pour la préparation du bornylène du pinène droit.** [*Iwan Lavrentievitch Kondakow*] (add. 11346, du 10 août 1909-19 janvier 1910).

Procédé pour la fabrication du camphre en partant des bornéols [*Chem. Fab. auf Act. v. E. Schering* (B. F. 398361, du 8 janvier-3 juin 1909).

Procédé de fabrication du camphre sous forme facilement dosable et comprimable [*Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering*] (B. F. 398881, du 27 janvier-16 juin 1909).

Procédé pour la préparation du camphène [*Terpinwerk*] (B. F. 412282, du 21 mai 1909-4 août 1910).

On décompose le chlorhydrate de pinène par les hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux en présence de corps fixant l'eau (chaux, soude, etc.).

Transformation catalytique du pinène en camphène [*British and continental camphor C° Ld*] (B. F. 412668, du 7 mai 1909-19 juillet 1910).

Action d'un agent catalytique — alumine, silice, argile, kaolin, etc., — sur l'essence de térébenthine à 100-300° C.

Transformation catalytique du pinène en camphène [*British and continental camphor C° Ld*] (B. F. 412668, du 7 mai 1909-19 juillet 1910).

Action de l'alumine, la silice, l'argile sur l'essence de térébenthine entre 100° et 300° C.

Procédé de préparation d'alcools terpéniques [*Terpinwerk*] (B. F. 413289, du 22 mai 1909-4 août 1910).

MATIÈRES PLASTIQUES : CELLULOID ET ANALOGUES. — **Produit plastique et son procédé de fabrication** [*Senshiro Morimura*] (B. F. 409661, du 27 novembre 1909-28 avril 1910).

Procédé pour préparer un produit plastique à base de caséine [*François Lebreil et Raoul Desgeorge*] (B. F. 408592, du 27 janvier 1909-31 mars 1910).

Procédé de fabrication de matières plastiques analogues au celluloïd [*Pierre Breteau et Henri Leroux*] (B. F. 409557, du 19 février 1909-26 avril 1910).

Matière plus ou moins plastique ou solide particulièrement utilisable comme isolant électrique [*Raymon Dumoulin*] (B. F. 409846, du 27 février 1909-2 mai 1910).

Procédé pour la préparation d'un succédané du celluloïd à l'aide de mélanges albumino-mucilagineux [*Hermann Heydenhauss, Alexander Banhegyi et Karl Glaser*] (B. F. 406139, du 14 août 1909-22 janvier 1910).

Procédé pour la fabrication de produits semblables au celluloïd [*Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*] (B. F. 404886, du 8 juillet-14 décembre 1909).

Procédé de fabrication d'une matière élastique [*Eduard George Puntschart et Henrich Alschech*] (B. F. 405711, du 23 juillet 1909-12 janvier 1910).

CELLULOSE. — **Procédé pour la fabrication de combinaisons formées de la cellulose** [*Léonhard Lederer*] (B. F. 402072, du 15 avril-25 septembre 1909).

Procédé pour la production d'alcool au moyen du lignocellulose ou sciure de bois [*Malcolm Faulkner Ewen et George Herbert Tomlinson*] (B. F. 408299, du 26 octobre 1909-23 mars 1910).

Procédé de fabrication de solutions de cellulose acétyle et de masses pareilles au celluloïd hors de ces solutions [*A. Eichengrün*] (B. F. 412797, du 20 janvier-22 juillet 1910.)

Procédé pour la fabrication des dérivés de la cellulose [*C.-H. Dreyfus*] (B. F. 413671, du 16 mars-16 août 1910).

Il s'agit des éthers de la cellulose (propionates, formiates, etc.), obtenus avec les anhydrides d'acides en présence des cristaux des chambres de plomb.

Procédé de fabrication, au moyen de lessives de sulfite et de cellulose, d'un extrait de tannin solide ou liquide facilement soluble dans l'eau et possédant des propriétés tannantes déterminées [*M. Hönig*] (B. F. 413849, du 19 mars-19 août 1910).

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ A. — *Minérales.*

Procédé de fabrication d'oxydes de plomb ou de céruse [*J.-W. Bailey*] (B. F. 413507, du 11 mars-11 août 1910).

Machines pour la fabrication d'oxydes de plomb et de céruse [*J.-W. Bailey*] (B. F. 413508, du 11 mars-11 août 1910).

Procédé de fabrication de blanc de zinc [*C. Krüsemann et F. Pool*] (B. F.).

Véhicules liquides pour l'incorporation des couleurs, peintures et autres applications [*F.-H. Walker et C.-E. Sohn*] (B. F. 411964, du 27 janvier-30 juin 1910).

Nouvelle couleur rouge pour la peinture sur toile ou autres peintures artistiques [*E. Morin et J. Janet*] (B. F. 412265, du 3 février-8 juillet 1910).

Mélange de sulfure de cadmium, de soufre et de sélénium.

Procédé de préparation de matières colorantes à l'aide de minerais titanifères [*P. Farup*] (B. F. 412[illegible] 3, 12 fev.-16 juillet 1910).

Procédé de fabrication d'une matière blanche et inoffensive destinée à remplacer la céruse [*G. de Velna et C. Folic-Desjardins Decool*] (B. F. 413275, du 4 mars-4 août 1910).

§ B. — *Organiques.*

AZOÏQUES. — **Procédé de production de colorants azoïques et les produits qui en résultent** [*F. Bayer*] (1re add. 12039, du 4 janv.-23 juin 1910, au B. F. 402030).

On remplace les couleurs amino-azoïques du brevet principal par des colorants amino-disazoïques sulfo ou carboxylés ne renfermant pas d'autre groupe auxochrome à côté de l'aminogène.

Ex.: Le sel de sodium des colorants : *p*-amino-benzène sulfonique — *o*-amino-benzène sulfonique + résidine est dissous dans l'eau, on y introduit un courant de phosgène jusqu'à formation complète de l'urée. Le colorant formé teint le coton en rouge jaune.

Procédé pour la production de nouveaux colorants monoazoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 413982, du 10 mars-23 août 1910).

Combinaison d'amines nitrées non sulfonées avec les **2.** alcoyl ou **2.** arylamino, **8.** naphtol **6.** sulfo ou leurs dérivés en position **1**.

Les colorants teignent la laine, sur bain acide, en nuance allant du rouge au brun et du brun au noir. *Ex.*: *o*-nitraniline — **2.** *p*-anisidylamino **8** naphtol **6** sulfo; le colorant teint la laine en brun.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 414294, du 11 mars-30 août 1910).

Procédé pour la production de colorants au chrome de la série du triphénylméthane et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 415383, du 8 mars-6 août 1910).

On condense les aminobenzaldéhydes ou leurs dérivés dans le noyau, avec deux molécules d'un acide oxycarboxylique aromatique, diazote les leuco formés et oxyde après copulation. Les colorants formés teignent la laine sur bain acide en nuance jaune à rouge allant du vert au bleu et au noir par chromatage.

OXAZINES. — **Procédé de production d'un composé leuconique de la série des oxazines et le produit qui en résulte.** [*F. Bayer*] (B. F. 415549, du 7 mars-5 août 1910).

La leuco de la diéthylgallocyanine n'est pas mentionnée dans le brevet 280176, d'ailleurs le colorant lui-même ne s'obtient qu'en faible quantité par les procédés usuels (B. F. 405537).

Le présent brevet réserve la réduction de la diéthylgallocyanine par le zinc en poudre et l'acide chlorhydrique.

THIAZINES. — **Procédé pour la production de colorants soufrés bruns.** [*Chem. fab. Griesheim Elektron*] (B. F. 414062, du 12 février-25 août 1910).

On chauffe les dérivés du diphénylméthane (*o*- ou *p*-nitrophénol et aldéhyde formique D. P. 72490 et 73946), avec du soufre et des sulfures alcalins, avec ou sans addition de cuivre. On a des colorants allant du brun rouge au violet.

Procédé pour la production de colorants teignant sur cuve et les produits qui en résul-

tent [*F. Bayer*] (B. F. 412900, du 21 février-25 juillet 1910).

On chauffe en autoclave à 170° C. pendant 10 heures :
1 p. amino-anthraquinone, 5 sulfo et
2 p. soufre avec
10 p. Na^2S et
8 p. eaux

Le colorant teint le coton sur cuve en brun noir verdâtre. Avec d'autres amino-anthraquinones, la nuance va du brun gris au brun rouge noirâtre.

Procédé pour la production de colorants teignant la fibre végétale [*L. Cassella*] (B. F. 419012, du 22 avril 1909-1er juillet 1910).

19 kgr. 5 carbazol éthylé (*Ann. d. Chem.* 202,23) sont dissous à froid dans 8 à 10 fois le poids de sulfurique concentré.

On y verse lentement, en refroidissant au-dessous de 20° C. :

12 kgr. 2 *p*-nitrozophénol dans 3 ou 4 fois son poids d'acide sulfurique.

L'indophénol est purifié et transformé en colorant sulfuré par les procédés habituels.

Les nuances obtenues varient, sur coton, du bleu au bleu verdâtre, solide à la lumière et au chlore.

Procédé pour la production de couleurs teignant sur cuve et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 412938, du 22 février-17 juillet 1910).

On chauffe avec du soufre les anthraquinones mercaptanes ou les disulfures correspondants. Les colorants teignent le coton en gris à noir.

INDIGO. HALOGÈNÉS. — **Procédé de production de dérivés halogénés de la série indigotique** [*Badische*] (B. F. 412642, du 31 janvier-18 juillet 1910).

L'indigo, traité par les halogènes en présence d'acétate de sodium et d'acide acétique cristallisable, ou d'acétique à 50 p. 100, se transforme en dihydro-indigo halogéné que les réducteurs retransforment d'abord en indigo halogéné, puis en indigo blanc halogéné.

Dérivés halogénés de l'indigo [*Badische*] (1re add. 12166, du 4 février-26 juillet 1910, au B. F. 409518).

Fixation, à froid ou à chaud, d'halogène sur les 4.4 dihalogène-indigo bleu ou blanc, pour arriver à des indigos penta et hexa-halogènes.

THIO-INDIGO. — **Procédé pour la fabrication de matières destinées à la teinture en cuve.** [*Kalle*] (B. F. 413799, du 17 mars-18 août 1910).

Bromuration, en solution sulfurique, des colorants indigoïdes obtenus en condensant l'α-isatine avec des groupements renfermant : — H^2C-CO ou HC-COH (D. F. 207097).

ANTHRACÈNE. — **Fabrication de matières colorantes de la série de l'anthraquinone** [*Meister*] (2e add. 12144, du 29 janvier-20 juillet 1910, au B. F. 410842).

Remplacement des amino ou diamino-anthraquinone par les β-β diamino-anthraquinones hétéronucléaires *i* et des amines aromatiques par de l'ammoniaque ou dialcoylamines.

Procédé de production de colorants de la série anthracénique teignant sur cuve, et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 411576, du 14 janvier-20 juin 1910).

On traite par la potasse, à 170-180° C. puis 220-230°C. les di ou trianthrimines, à l'exception de celles obtenues sur les 1.4 diamino-anthraquinone et 1-halogène anthraquinone.

Les colorants teignent le coton sur cuve en bain jaune, deviennent jaune-rouge par savonnage ou chlorage.

Production de nouveaux colorants de la série anthracénique, ainsi que de nouvelles matières premières servant à leur fabrication [*Soc. Ind. Chim.*] (B. F. 411750, du 17 avril 1909-24 juin 1910).

L'amino-naphtanthraquinone (obtenue par la condensation de l'α-chloronaphtalène avec l'anhydride phtalique et transformation en dérivé amine du chloronaphtyol benzoïque formé par l'ammoniac), traitée par le pentachlorure d'antimoine, fournit un produit de condensation, qui par les halogènes donne des colorants teignant le coton sur cuve en gris bleuâtre.

Procédé de production de couleurs de la série de l'anthracène. [*F. Bayer*] (B. F. 413127, du 2 février-1er août 1910).

On acidyle les sulfo-amino-anthraquinones. Ex. On chauffe, au bouillon, en remuant, un mélange de 1 amino-anthraquinone 6 sulfo avec 10 p. anhydride acétique. Les couleurs jaunes foncées sont transformées en sel de soude, qui teint la laine, sur bain acide, en nuance jaune.

TARTRAZINE. — **Nouvel acide chlorotoluidinosulfonique et colorants qui en dérivent et procédé pour leur obtention.** [*Badische*] (1re add. 12238, du 21 février-29 août 1910, au B. F. 398602).

Le brevet principal concerne les colorants obtenus avec le diazoïque de 3 chloro 2 amino 1 méthylbenzène 5 sulfo ou de l'hydrazine correspondante, et la formation de laque jaune verdâtre solide avec ces colorants.

L'addition mentionne l'emploi des dérivés bromés correspondants, en combinant le 3 bromo 2 hydrazine 1 méthylbenzène 5 sulfo avec l'acide-dioxytartrique.

LAQUES. — **Procédé pour la production de pigments à base de dibenzoyl 1. 5. et 1. 8. diamino-anthraquinones et les produits qui en résultent** [*F. Bayer*] (B. F. 414351, du 31 mars-1er septembre 1910).

On ajoute, en remuant, et refroidissant à 10° C., une solution de 10 kilogrammes de dibenzoyl 1.5. diamino-anthraquinone dans 100 kilogrammes sulfurique à 66°B. à une solution de 20 à 40 kilogrammes $BaCl^2$ dans 600 litres d'eau glacée. On filtre le précipité, sèche et broie.

La laque est d'un jaune pur solide.

ENCRE. — **Perfectionnements dans la fabrication des encres d'imprimerie et lithographiques.** [*R. C. Child et J. Johnston*] (B. F. 414129, du 26 mai-27 avril 1910).

IV. — FIBRES TEXTILES

B. *Artificielles.*

Système de filière tournante ou fixe à pulsations, applicable à la fabrication de la soie artificielle et autres fils artificiels [*C.-C. Leclaire*] (B. F. 406724 11840, du 30 novembre 1909. Analysé p. 264.)

Machine permettant de filer avec précision les soies artificielles [*L. Morane*] (B. F. 410267, du 28 octobre 1909.) (Analysé p. 265.)

Procédé et dispositif pour le filage de la soie artificielle et le brillantage de la soie naturelle et des fibres textiles en général [*B. Lœwe*]. (B. F. 403242, du 18 septembre 1908.) (Analysé p. 207.)

V. — BLANCHIMENT

Procédé pour le débouillissage de fibres végétales teintes au moyen de colorants pour cuve [*Meister*] (B. F. 407787, du 11 oct. 1909-10 mars 1910). (Analysé p. 221.)

Procédé pour le blanchiment rapide des toiles et fils et des fibres textiles en général. [*A. Delbecque*] (B. F. 412010, du 22 avril 1909-1er juillet 1910).
(Voir *Revue du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, 1er août 1910, p. 90.)

Procédé pour le blanchiment des toiles écrues, fils et fibres textiles [*H. Cornimbœuf*] (B. F. 412520, du 3 mai 1909-15 juillet 1910). (Voir *Rev. du Blanch., du Blanchiment et des Apprêts*, 1910, p. 9.)

Appareil propre au blanchiment du varech par le chlore ou autres décolorants. [*C.-A. Sabourin et E. Marinier*] (B. F. 412909, du 21 février-27 juillet 1910). (Voir *Revue du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, t. V, p. 102.)

VII. — TEINTURE

§ A. — *Procédés et formules.*

Procédé pour la production de doubles teintes sur tissus mixtes [*L. Cassella*]. (B. F. 409052, du 8 février 1909.) (Analysé p. 217.)

Procédé de teinture et d'impression [*F. Bayer*] (B. F. 409748, du 27 nov. 1909-26 avril 1910). (Analysé p. 217.)

Procédé de teinture du cuir [*A. Bühler*]. (B. F. 412862, du 19 février 1910.) (Analysé p. 266.)

§ B. — *Machines et appareils.*

Appareil pour la teinture des fils textiles [*F.-H. Daniell & J.-C. Hebden*] (B. F. 410551, du 4 novembre 1909.) (Analysé p. 267.

VIII. — IMPRESSION

§ B. — *Machines et appareils.*

Procédé pour l'obtention par impression d'effets de damas et autres effets analogues sur tissu [*A. Oppenheim*]. (B. F. 409324, du 11 novembre 1909. (Analysé p. 216.)

IX. — APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

Procédé pour produire sur des tissus une couche protectrice mince et transparente résistant au lavage et au repassage [*J. Eck et Söhne*] (B. F. 413007). (Analysé p. 270.)

Procédé de fabrication d'étoffes caoutchoutées pour ballons imperméables réfléchissant la lumière et ayant un éclat métallique. [*Metzeler et Cie*] (B. F. 412278, du 3 février-8 juillet 1910).

§ B. — *Machines et appareils.*

Procédé perfectionné pour le traitement des fils de coton ou autres substances analogues et des produits fabriqués avec ces fils [*M. Muraï*] (B. F. 411701, du 19 janvier-24 juin 1910). (Analysé p. 269-270.)

Procédé et dispositif pour la fabrication de bandes en tissus de toute sorte effilées sur les bords, avec tranche imitant la fourrure [*W. Roescheisen*] (B. F. 411887, du 24 janv.-28 juin 1910).

Dispositif permettant à un extenseur de donner et maintenir aux tissus leur maximum de largeur [*Ollagnen et Pinatel*] (B. F. 413058, du 25 février-30 juillet 1910).

Appareil pour le traitement des tissus, étoffes et rubans, tramés laine [*M. Galy*] (B. F. 413429, du 25 mai 1909-août 1910).

L'appareil est caractérisé par la vitesse constante qu'il donne aux rubans et par la suppression de la toile intermédiaire de l'enroulage.

Procédé et dispositif pour le flambage des fils de coton [*Wagner Söhne*] (B. F. 413483, du 10 mars-10 août 1910).

Procédé et dispositifs pour la fabrication de la linerusta [*R. Hol Kott*] (B. F. 414213, du 29 mars-29 août 1910).

BIBLIOGRAPHIE

Les Soies artificielles, par MM. A. Chaplet et H. Rousset, 1 vol. de 160 pages : 126 × 195. Paris (sans date). Gauthier-Villars éditeurs, 55, quai des Grands-Augustins et Masson, et Cie.

Ce petit ouvrage comprend treize chapitres : I. Soie naturelle. — II. Matières premières de la fabrication des soies artificielles. — III. Procédés de Chardonnet et Lehner. — IV Perfectionnements du procédé de Chardonnet — V. Soies de collodions divers. — VI. Dissolution de la cellulose dans le réactif cupro-ammoniacal. — VII. Soies de viscose. — VIII. Soies de matière d'origine animale. — IX. Autres procédés de fabrication de la soie. — X. Appareillage des filatures de soie artificielle. — XI. Propriétés des fibres. — XII. Emploi des fils artificiels. — XIII. Fabriques de soies artificielles.

Consciencieusement rédigé, ce livre permettra à ceux qui l'ignorent, de se faire une idée générale de l'industrie si délicate et si complexe des soies artificielles.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année — N° 167. — Tome XIV — 1er Novembre 1910

LA TEINTURE DU GRIS AU CAMPÊCHE EN CONTINU SUR TISSUS DE COTON

Par M. P. MONTAVON.

Avant la découverte de colorants gris artificiels, les diverses nuances de gris, sur tissus de coton, étaient teintes, presque exclusivement, avec des décoctions de bois de campêche et de matières tannantes plus ou moins mélangées de matières colorantes jaunes végétales.

Depuis quelques années, on se sert beaucoup de divers gris artificiels, pour obtenir, sur certains articles de coton, des gris purs, vifs et impiquables; mais les articles de doublures classiques à bon marché continuent à être teints au campêche.

Il y a pour le maintien de cette vieille méthode une quantité de raisons, dont les principales sont :

La production de nuances pleines sur tissus non creusés ;

Une grande régularité de nuances;

La facilité de l'échantillonnage ;

Un prix de revient très minime.

Ajoutez à cela : l'habitude de la clientèle, qui exige le ton particulier du gris au campêche.

Et, lorsqu'on teint ce gris en continu, on ajoute à ces avantages :

Une production plus grande, avec une main-d'œuvre réduite ;

Une économie de matières colorantes;

La suppression totale des bouts de pièces tachés ou plus foncés de nuance.

Toutefois, avant d'exposer la méthode pour teindre ces gris en continu, je crois utile de rappeler les procédés employés autrefois et ceux qui sont encore en usage dans beaucoup d'établissements.

Teinture avec les décoctions de bois. — Pour préparer la décoction de campêche, on opéra d'abord dans des chaudières à feu direct; plus tard, dans des cuves en bois munies de barbotteurs à vapeur ; puis, en dernier lieu, sous pression dans des autoclaves en cuivre. Dans tous ces cas, la décoction se faisait en deux fois de la manière suivante :

On faisait bouillir, pendant un temps approprié à l'appareil employé :

28 kilogrammes bois de campêche en poudre ;

2 kilogrammes bois jaune Cuba, dans 200 litres d'eau.

On filtrait à travers un tamis fin, puis, après avoir fait bouillir le résidu avec une deuxième cuvée de 200 litres d'eau, on filtrait en mélangeant les deux décoctions, dont le volume était ramené à 400 litres et formait la décoction BC.

Lorsque l'eau dont on disposait était peu ou point calcaire, on devait avoir soin d'ajouter de 200 à 300 grammes de craie en poudre à la décoction BC.

Presque partout la teinture se faisait sur deux jiggers placés l'un à la suite de l'autre, de façon à ce que les tissus puissent s'enrouler de l'un sur l'autre.

Sur le premier jigger, les tissus, mouillés et bien exprimés, s'imprégnaient d'abord en décoction de campêche par trois passages à froid (en hiver, la température des bains était ramenée à 25°); puis, sur le second, on fixait le colorant par deux passages en bain de sulfate ferreux. On vidait alors le bain de fer et on lavait aussitôt, sur le même jigger, par deux passages en eau courante. Ce lavage était complété par un rinçage sur squeezer exprimeur au large à trois rouleaux et deux éjecteurs d'eau.

On trouvera, dans le tableau ci-après, les proportions de décoction de bois, de sulfate de fer employées pour produire une gamme de six gris classiques. Les quantités qui y sont indiquées servaient pour la teinture d'un rouleau portant de 300 à 350 mètres de tissus moyens.

NUMÉROS		1	2	3	4	5	6
		lit.	lit.	lit.	lit.	lit.	lit.
1er bain.	Décoction BC.	8	15	25	35	50	70
	Eau	62	55	45	35	20	»
2e bain.	Solution de sulfate de fer à 200 gr. par litre . . .	0,5	1	1,5	2	3	4
	Eau	70	70	70	70	70	70

Pour la préparation des bains, on n'ajoutait à l'eau réglementaire que les deux tiers environ des quantités prescrites de décoction BC et de sulfate ferreux. Le reste était ajouté au bain avant de donner le deuxième passage.

Voulait-on obtenir un gris d'un ton plus foncé que le n° 6? Dans ce cas on passait les tissus secs dans le premier bain n° 6 et ensuite dans un bain de fer monté avec 5 litres de sulfate ferreux au 1/5.

Pour les nuances très foncées, il fallait superposer trois opérations successives de teinture en gris, avec lavage à fond entre les deux, afin de ne pas faire tourner le second bain de campêche.

Teinture aux extraits de bois. — Il fallut bien longtemps, à la plupart des teinturiers, pour se rendre compte que l'on peut obtenir des nuances grises aussi pures et aussi fraîches par l'emploi de l'hématine du commerce, connue surtout sous le nom d' « extrait de fleur de campêche ».

Avec cet extrait, on commença à remplacer les jiggers par des foulards ; mais on ne pourrait affirmer avoir réalisé un progrès en changeant de machine à teindre. Je connais, en effet, de grands établissements qui, après avoir pratiqué les deux systèmes, ont continué à se servir de jiggers à cause de certains défauts de teinture, tels que : bouts de pièces tachés, lisières plus foncées, etc., qui se produisent plus fréquemment sur foulards. D'ailleurs, par l'invention du jigger à presseur déplaçable (1), le teinturier se trouve en possession d'une machine qui joint, à toutes les qualités du jigger ordinaire, celles du foulard, sauf toutefois la réduction de la contenance de la bassine.

On doit cependant faire exception pour les gris très foncés, qui sur foulards nécessitent bien moins de bain que sur jiggers. L'économie qui en résulte peut même encore être augmentée du fait que, en le nourrissant convenablement après chaque opération, un bain de campêche fort n'a besoin d'être renouvelé qu'après y avoir teint, successivement, trois ou quatre rouleaux de tissus.

La préparation d'extrait de campêche que j'appellerai : « Préparation E. C. peut se faire comme suit :

20 kilogrammes extrait fleur de campêche 30° B.

1 kilogramme extrait jaune Cuba 30° B.

400 litres eau bouillante.

1/4 de litre ammoniaque.

Pour teindre sur foulards, on monte le bain du premier avec de la préparation E. C., et celui du second avec de la solution de sulfate ferreux : tous deux étendus d'eau suivant les proportions prescrites dans le tableau ci-après :

NUMÉROS		1	2	3	4	5	6
		lit.	lit.	lit.	lit.	lit.	lit.
1er foulard.	Préparation EC.	1	2	3,5	5	7	10
	Eau . . .	54	53	51,5	50	48	45
2e foulard.	Solution de sulfate ferreux 1/5.	0,5	1	1,5	2	3	4
	Eau . . .	54,5	54	53,5	53	52	51

La teinture sur foulards se fait également à froid. On commence par trois passages en bain de campêche; on donne ensuite deux passages en bain de fer; puis un passage en eau courante, aussitôt le bain de fer vidé. Le lavage final et l'exprimage se donnent sur squeezer, comme déjà dit plus haut pour les gris teints à la décoction BC.

Il faut avoir soin que le premier passage en bain ferreux ait lieu sans aucune pression : c'est-à-dire, par le seul poids des cylindres du foulard, et cela, afin que l'exprimage ne puisse s'exercer sur de la matière colorante encore insuffisamment fixée sur la fibre.

Gris cendrés. — En outre des gris classiques, on teint des séries de gris plus ou moins cendrés, en ajoutant à la préparation E. C. des quantités plus considérables d'extraits jaunes et même des extraits de sumac, de châtaignier, de québracho et autres produits tannants. Certaines nuances grises de tons très rabattus, le gris souris par exemple, se teignent bien souvent sans campêche, soit avec du sumac seul (pour les tons clairs), soit avec un mélange de châtaignier et de matières colorantes jaunes et brunes. En tout cas, la manière d'opérer ne varie pas.

Teinture en continu. — Le vrai progrès pour

(1) Le jigger à presseur déplaçable, breveté par la maison F. Dehaitre, résulte d'une idée que j'étudiai et communiquai pendant mon passage dans cette maison. Je dois à MM. Le Saché et Virvaire, successeurs, la communication des dessins insérés dans cet article.

le gris campêche est de pouvoir le produire en continu. Il existe pour cela divers modèles de machines plus ou moins pratiques. Mais, comme aucune de celles que j'ai connues ne me donnait satisfaction, j'en ai établi une en 1887, qui, depuis, a été reconstruite par la maison Dehaitre et dont la disposition est reproduite par la figure 1.

Cette machine continue est des plus simples et d'un maniement très facile. Sa disposition

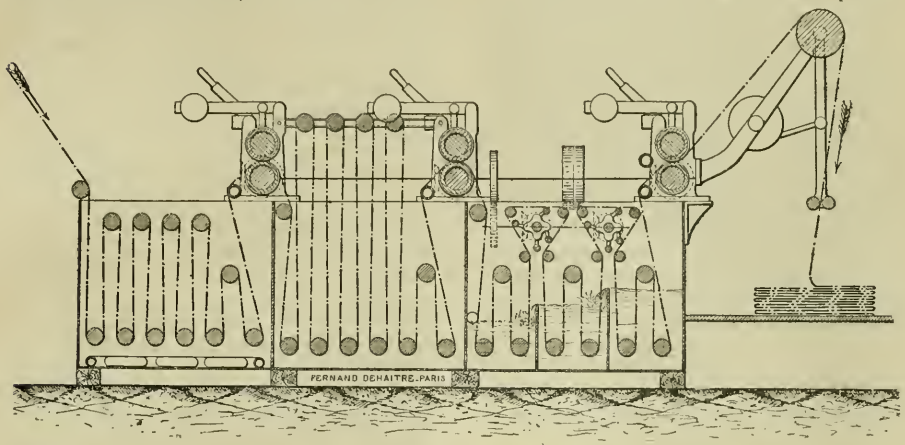


Fig. 1. — Machine continue à teindre en gris.

permet de passer, sans aléa, d'une nuance claire à une plus foncée et réciproquement; d'éviter les bouts de pièces tachés et les lisières plus foncées; en outre, les fils gras qui ont résisté à l'action du blanchiment, mais qui sont nuisibles sur blanc, ne reparaissent pas par une teinture aussi rapide.

Avec une telle installation, deux hommes peuvent teindre facilement une moyenne de 1.500 mètres de tissus à l'heure. Donc, le prix

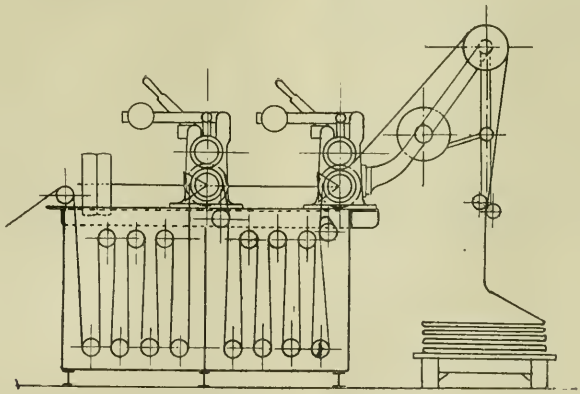


Fig. 2. — Machine à imprégner en mordant.

de revient est d'autant plus minime que les bains peuvent servir indéfiniment. Mais, il faut dire aussi que la teinture en continu n'est très avantageuse que lorsque l'on a des quantités assez considérables à teindre en une seule nuance

Cette machine se compose d'une cuve en tôle galvanisée formant trois compartiments. Elle est surmontée de trois couples de cylindres exprimeurs, dont les inférieurs sont recouverts d'une chemise en laiton, et les supérieurs d'une chemise en caoutchouc mi-dur. A l'en-

trée de chaque couple d'exprimeurs, une vis élargisseuse est mue en sens inverse du tissu. Les roules de détour des trois compartiments sont en laiton. Les roules supérieurs du deuxième sont placés de façon à donner à la course du tissu un développement suffisant pour assurer la fixation du colorant. Au fond du premier compartiment se trouve un serpentin en cuivre, muni d'un purgeur de vapeur, pour le chauffage du bain par contact. Un tuyau perforé avec entonnoir est placé dans chacun des deux premiers compartiments, afin de pouvoir nourrir les bains pendant la marche. Dans le dernier compartiment, qui est disposé en cascades au moyen de deux cloisons étagées, a lieu le premier rinçage du tissu teint. L'eau arrive par un tuyau éjecteur à perforations, placé au-dessus de l'entrée du dernier couple exprimeur. Lorsqu'elle a effectué son parcours rationnel, elle est évacuée par trop-plein. Le système est complété à l'entrée par un embarrage-guide du tissu et à la sortie par une plieuse mécanique. La commande se fait par mouvement progressif.

Pour qu'un tel appareil soit bien pratique, il faut que le niveau supérieur de la cuve ne soit pas élevé à plus de 0 m. 90 du sol et que la profondeur de cette cuve ne dépasse point 0 m. 80.

Afin de faciliter la préparation du bain de campêche et les modifications nécessitées par les changements de nuances, on doit pouvoir, à tout instant, connaître l'existant de ce bain. On se confectionne donc une jauge, dont chaque graduation correspond à une mesure de 20 litres.

Pour préparer les bains de teinture, on fait couler de l'eau dans les deux premiers compartiments de la machine, de manière à ce que les roules inférieurs ne soient qu'à peine couverts. On chauffe le premier à 90° C., puis on y ajoute la quantité prescrite de préparation CC. Le second bain n'est chauffé qu'à 35° C. avant de recevoir la solution de sulfate ferreux.

Il faut avoir soin de ne nourrir les bains pendant la marche qu'au moment où une couture doit quitter un compartiment pour entrer dans le suivant.

A leur sortie, les tissus teints sont rabattus à plis par ballots de deux ou trois pièces. Ils doivent reposer ainsi, pendant une demi-heure au moins, dans le but d'assurer le développement égal des nuances, avant de subir le lavage final et l'exprimage sur squeezer.

Les gris clairs et moyens se teignent également sur tissus mouillés et bien exprimés. C'est l'eau qu'ils apportent qui affaiblit le bain et qui oblige à le nourrir avec une préparation plus concentrée.

Les tissus à teindre en gris foncé entrent secs dans le bain. On évite, de la sorte, l'emploi de bains trop concentrés. Comme en pareil cas le bain se consomme sans s'affaiblir sensiblement, on s'attache à maintenir son niveau par addition de bain de concentration égale que l'on tient en réserve.

Sur machine continue on se sert de la préparation CC ci-après :

20 kgr. extrait fleur de campêche 30° B.
1 kilogramme extrait jaune Cuba 30° B.
200 grammes sel de soude Solvay.
400 litres d'eau.

Et de la solution de sulfate ferreux 1/5 (à 200 grammes par litre).

Veut-on par exemple teindre un gris moyen (le n° 4 de la série) ? On introduit dans le premier bassin autant de fois 2 litres de préparation CC qu'il y a de fois 20 litres d'eau. Dans le deuxième bassin on ajoute à l'eau nécessaire 4 litres de sulfate ferreux 1/5. Pendant la marche, pour chaque pièce qui passe, on ajoute respectivement dans les distributeurs des deux bassins 1 litre et quart de préparation CC et trois quarts de litre de sulfate ferreux 1/5.

Lorsque l'on a bien établi les proportions à employer pour les différents gris, on passe facilement d'une nuance à une autre sans vider les bains. On peut se baser, pour monter ces bains, sur les proportions indiquées dans le tableau pour teinture sur foulards. La jauge ayant mesuré le bain restant, on sait combien celui-ci contient de préparation CC et combien il devra en contenir pour la nuance à suivre : il suffit donc de parfaire la différence. Si, au contraire, il s'agit de passer à un gris plus clair, la jauge indiquera de combien d'eau le bain doit être étendu. Si la différence était trop forte, on soutirerait d'abord une partie du bain afin de n'avoir à étendre d'eau que la quantité nécessaire. Mais il est toujours préférable de suivre une progression : et pour cela il convient de classer, à l'avance, les nuances à teindre et de commencer par la plus faible.

Les bains colorants d'une certaine intensité qui valent la peine d'être conservés, peuvent être soutirés dans une réserve et servir de nouveau, soit pour gris foncé, soit pour noir.

Gris sur tissus écrus. — Certains articles de doublures, comme les percalines et les polsaises calandrées, les clairvaux, etc., sont teints sur tissus simplement décrués. La teinture se fait en continu comme il est dit plus haut ; mais avec une préparation de campêche modifiée comme suit :

20 kgr. extrait fleur de campêche 30° B.
300 grammes sel de soude Solvay.
400 litres eau bouillante.

Décreusage des tissus. — Je crois utile de décrire ici un procédé de décreusage des tissus qui m'a donné d'excellents résultats pour les articles en question.

On se sert, à cet effet, d'une machine à dégommer, spécialement construite pour les passages à l'acide. Elle se compose d'une cuve en bois surmontée de deux couples de cylindres en ébonite et en caoutchouc midur, précédés de vis élargisseuses en bronze. Les roules de détour sont en bois avec aiguilles en bronze tournant dans des douilles ou coussinets en ébonite. Cette cuve doit avoir 2 mètres de longueur et 0 m. 80 de profondeur.

Pour le travail, on monte cette machine avec 1.500 litres d'eau et 30 litres acide sulfurique 6° B. On fait bouillir et on y passe les écrus une première fois. A la sortie, les tissus sont rabattus sur des wagonnets, où ils doivent reposer pendant deux heures environ. On les repasse alors une seconde fois dans un acide de même force et finalement on rince à fond par deux passages sur un squeezer laveur et exprimeur au large.

Pendant la marche, le bain d'acide doit toujours être maintenu à une ébullition très légère. On le nourrit à raison de 2 litres acide sulfurique à 6° B. pour chaque pièce de tissu qui passe. Il faut aussi le maintenir à peu près au même niveau en y ajoutant de l'eau lorsqu'il diminue.

Je terminerai cette étude en disant que les gris cendrés se teignent également en continu. On peut de même produire sur cette machine des fonds aux extraits tannants fixés par le fer, qui, remontés par teinture en couleurs basiques, donnent des nuances intenses et pleines difficiles à obtenir par teinture directe. Je me réserve de traiter ce genre de teinture dans un autre article.

P. MONTAVON.

Paris, octobre.

LES MÉTHODES D'ANALYSE DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES. LEUR UNIFICATION. TRAVAUX PRÉLIMINAIRES A EFFECTUER EN VUE DU CONGRÈS DE CHIMIE APPLIQUÉE DE 1912. SOUS-COMMISSION SPÉCIALE DÉSIGNÉE A CET EFFET

L'un des résultats des Congrès internationaux de chimie appliquée, qui se réunissent tous les deux ans, a été la formation d'une *Commission internationale des analyses*, dont la présidence a été confiée à M. le professeur Lindet, de Paris.

Dans l'une de ses réunions, cette Commission décidait la création d'une Sous-Commission XI, chargée d'étudier, en vue du prochain Congrès, qui aura lieu à New-York, en 1912, *l'unification des méthodes d'analyse des matières colorantes dérivées du goudron de houille dans les laques et en outre de rechercher une marche générale à suivre, pour découvrir, dans un produit, la nature des matières colorantes artificielles qui y sont contenues.*

M. Reverdin, de Genève, fut désigné comme président de cette sous-Commission XI et chargé de l'organiser. Tout en procédant à cette organisation, M. Reverdin élabora en même temps un programme de la marche à suivre pour l'étude de cette question, qui sera certainement longue et difficile à résoudre, et qui n'est pas comparable, vu sa complexité, à celles qui concernent les méthodes d'analyse courante.

M. Reverdin adressa, dès le mois de juillet de cette année, aux membres de la Sous-Commission une note explicative, dont voici les principaux points :

La première mesure à prendre doit être la modification, dans une certaine mesure, de la donnée du problème indiqué par la Commission internationale des analyses.

La première partie de la question doit être élargie, en ce sens que nous ne nous limiterions pas aux matières colorantes artificielles renfermées dans les laques seulement, mais que nous étendrions notre étude, d'une manière générale, aux colorants artificiels pour eux-mêmes, qu'ils soient renfermés dans les laques destinées à l'industrie (couleurs pour papiers peints, vernis, encres, etc.) et dans tout autre produit livré dans le commerce, ou qu'ils soient fixés sur les fibres textiles.

La question ainsi généralisée sera plus utile à résoudre, sans que son étude présente cependant plus de difficultés, car, dans bien des cas, la matière colorante doit être isolée du produit pour être caractérisée.

En revanche, nous croyons prudent de limiter, pour le moment, nos travaux à l'*analyse qualitative*; ce champ est déjà suffisamment vaste, étant donné la multiplicité des colorants artificiels, le nombre déjà grand de classes auxquelles ils appartiennent, et la variété des réactions qu'ils présentent.

Dans cette première étape de nos travaux, nous aurions, pour objectif, de réunir les documents nécessaires, pour pouvoir discuter ensuite si l'unification des méthodes d'analyse des matières colorantes artificielles est possible et opportune.

Si la réponse à cette question était, par hasard, négative, le travail fait au sujet de l'analyse qualitative n'en conserverait pas moins son utilité, en renseignant sur les diverses méthodes préconisées et, au besoin, en faisant ressortir quelle est la méthode qui, dans un cas donné, est la plus recommandable. Rien ne s'opposerait du reste à ce que l'on étudiât, dans la suite, certains cas spéciaux de la détermination quantitative de diverses matières colorantes artificielles, en substance ou appliquées.

La question soumise en premier lieu à la Sous-

Commission XI serait donc ainsi définie, d'une matière générale : *étude des différentes méthodes d'analyse des matières colorantes artificielles (au point de vue qualitatif), dans le but d'examiner si leur unification est possible et opportune.*

Nous sollicitons les membres de la Sous-Commission XI, de bien vouloir nous soumettre des rapports sur la question, rapports qui devraient être faits soit par ceux des représentants des pays qui voudront bien s'en charger, soit par les auteurs des méthodes spéciales.

Ces rapports seraient ensuite communiqués aux membres de la Sous-Commission, pour qu'ils y fassent leurs observations, s'il y a lieu; ceci étant réalisé, il serait fait un rapport général sur la question, qui devrait être présenté et soumis au Congrès de New-York : on examinerait alors la suite à donner à ces premiers travaux.

Le rapporteur général pourrait, s'il le juge nécessaire et si le temps le permet, faire faire des analyses de divers échantillons par les différentes méthodes, sinon cette partie de la question pourrait être reprise après la discussion des méthodes et, cas échéant, du projet d'unification.

Nous prions les membres de la Sous-Commission de bien vouloir, dans ces rapports, nous donner en particulier des renseignements sur *la ou les méthodes usitées dans les laboratoires officiels de leur pays, pour l'analyse qualitative des colorants dérivés du goudron de houille* (1) *et de nous indiquer quelle est, selon eux, la méthode la plus recommandable, tout en étant d'une exactitude suffisante pour la pratique industrielle, pour caractériser les matières colorantes artificielles, en substance et dans tout produit coloré ou teint.* Ils sont également priés d'indiquer *la meilleure méthode d'extraction des colorants artificiels des produits qui les renferment ou sur lesquels ils sont fixés, dans l'état de pureté nécessaire pour pouvoir les caractériser.*

Les auteurs des méthodes spéciales voudront bien nous en donner un résumé, en en faisant ressortir les avantages.

Sans vouloir fixer une limite absolue aux rapports qui nous seront fournis, nous pensons néanmoins pouvoir prier MM. les auteurs de bien vouloir résumer leurs renseignements aussi succinctement et aussi clairement que possible, et de ne pas dépasser trente à quarante pages manuscrites (papier à lettre commercial).

MM. les auteurs sont priés de fournir leurs documents d'ici au 1er mai 1911 au plus tard.

Le problème étant difficile et complexe, il serait utile et intéressant que chaque personne ayant des lumières sur le sujet voulût bien les communiquer au président ou à un membre de la sous-Commission plus particulièrement connu de ladite personne.

Les membres actuels, au 1er octobre, de la Sous-Commission XI sont :

MM. Dr. Böniger (Bâle) : Pr. Dr. T. Bussi (Prato) ; Pr. Dr. M. Cérésole (Zurich) ; Pr. Dr. Ferreira da Silva (Oporto) ; Pr. Dr. Formanek (Prague) ; Pr. Dr. P. Friedlaender (Vienne) ; Dr. Ch. Girard (Paris) ; Pr. Dr. Grandmougin (Mulhouse) ; Dr. G. Halphen (Paris) ; Dr. Pr. Heermann (Gros Lichterfelde West près Berlin) ; Ing. L. Lefèvre (Paris) ; Dr. R. Lepetit (Milan) ; Pr. Dr. S.-P. Mülliken (Boston) ; Pr. Dr. E. Noelting (Mulhouse) ; Pr. Dr. L. Pelet-Jolivet (Lausanne) ; Ing. M. Prud'homme (Paris) ; Dr. F. Reverdin (Genève) ; Pr. Dr. G. Schultz (Munich) ; Dr. G. Tagliani (Milan) et Pr. Dr. H. Yoschida (Kyoto).

SUR QUELQUES NOUVELLES MACHINES A MERCERISER

La mercerisation est devenue une opération courante dans le traitement des fibres textiles ; aussi les constructeurs se sont-ils ingéniés à perfectionner les appareils employés pour cette opération. Nous croyons intéressant d'en signaler quelques-unes des plus récentes.

Machine à merceriser les tissus Heberlein-Gebauer.

L'opération de la mercerisation repose, comme on le sait, sur l'action de la soude caustique concentrée sur le coton maintenu fortement tendu, qu'il s'agisse de coton en écheveaux ou en pièces ; la mercerisation effectuée sans tension, est loin de donner un brillant aussi beau et aussi durable que celle faite sous tension.

Au début, on eut recours aux rames pour merceriser les tissus sous tension : telles furent la rame merceriseuse David, la machine à merceriser à chaînes Haubold, etc. Il ne semble pas que ces machines eurent le succès qu'en attendaient leurs inventeurs; leur achat était coûteux et la consommation de la soude élevée.

La machine *Heberlein-Gebauer* a été construite en vue de remédier à ces inconvénients; aussi est-elle complètement dépourvue de chaînes. Elle se compose d'une machine à plaquer ou d'une calandre à imprégner, et d'un certain nombre de cuves en tôle et en bois renfermant des appareils élargisseurs. Ces appareils sont destinés à maintenir le tissu tendu, tout en lui permettant d'osciller dans toute sa largeur pendant la marche.

La récupération de la soude est obtenue par un courant d'eau arrivant en sens inverse de la marche du tissu, cette eau étant réchauffée par de la vapeur.

Les constructeurs de cette machine indiquent qu'elle a les avantages suivants :

Elle peut s'employer, sans aucun apprêt, pour les tissus de toutes largeurs ; la tension du tissu peut être modifiée pendant la marche.

Les lisières ne sont pas soumises à une

(1) C'est spécialement sur la première partie de cette question qu'il paraît utile, pour débuter, de recueillir des documents.

forte tension, comme dans les machines à pinces, aussi sont-elles moins sujettes à être déchirées et le mercerisage est plus régulier dans toute la largeur de la pièce.

Le tissu quitte la machine avec une faible quantité de soude diluée, il ne se rétrécit donc pas à sa sortie et conserve sa largeur primitive tout en gagnant 2 à 4 p. 100 sur sa longueur.

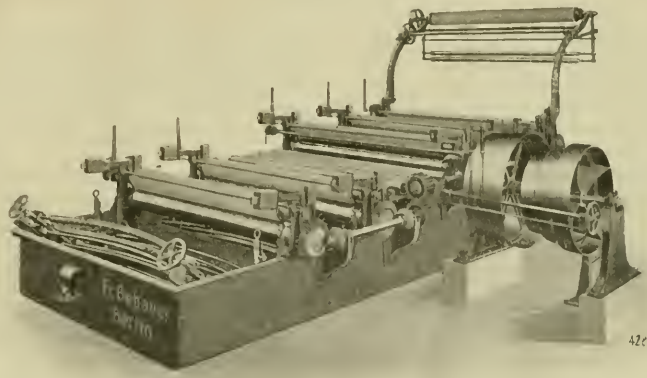


Fig. 1. — Machine Heberlein-Gebauer pour la mercerisation des tissus de tous genres.

Enfin la machine Heberlein-Gebauer permet le mercerisage des tissus genre tricot, en forme de boyaux et aussi, par conséquent, des tissus doublés.

La facilité de régler la tension en cours de marche rend possible la mercerisation des tissus de tout genre légers ou forts, sans qu'il soit nécessaire d'arrêter la machine. Ceci est certainement un avantage appréciable.

Machine J. Matter pour récupérer la soude des tissus mercerisés.

Au début de la mercerisation, lors de la mise en pratique de cette opération par Thomas et Prévost, les prix payés pour cet apprêt étant très rémunérateurs, on ne se préoccupait nullement de la soude enlevée et conservée par le coton. Mais, avec la concurrence et aussi la grande extension prise par le nouveau procédé, les prix baissèrent et il fallut se préoccuper de la récupération de la soude, tant de celle des eaux de lavage que de celle contenue dans le coton même.

En ce qui concerne les tissus, plusieurs machines furent construites dans ce but. L'une des plus récentes, qui paraît aussi l'une des plus intéressantes, est celle réalisée par M. J. Matter, ingénieur de la fabrique d'impressions bien connue *Schlieper et Baum*, d'Elberfeld. La figure 2 représente cette machine.

Elle est d'ailleurs extrêmement simple, elle convient à tous les genres de tissus mercerisés sur n'importe quelle machine, et elle ne nécessite aucune préparation spéciale dans l'opération du mercerisage.

D'après une attestation de MM. Schlieper et Baum, on retrouverait avec cette machine jusqu'à 98 p. 100 de la soude caustique, employée, sous la forme de lessive de soude ayant

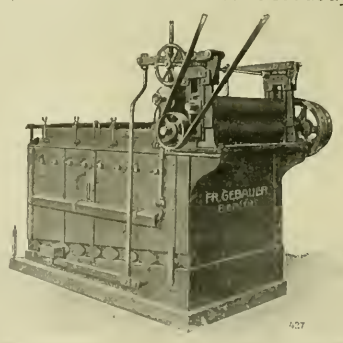


Fig. 2. — Machine J. Matter pour récupérer la soude caustique des tissus mercerisés.

une densité de 1060 (12° Tw. ou 8 à 9° B.) c'est-à-dire renfermant 5 à 6 p. 100 de soude.

Une récupération aussi grande, diminue évidemment le prix de l'opération du mercerisage ; mais la contre-partie est l'obligation de concentrer la lessive récupérée pour la ramener au degré de la lessive primitive. Cette concentration se fait aujourd'hui économiquement par des procédés spéciaux, dont il existe plusieurs systèmes.

A PROPOS DE LA DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN ACIDE LACTIQUE DES SOLUTIONS DU COMMERCE

Par M. Ch. SUNDER.

J'ai lu avec intérêt l'article de M. Monin sur le dosage de l'acide lactique.

Sans avoir jamais fait d'essai, j'ai toujours soupçonné que la méthode alcalimétrique appliquée comme cela est décrit page 280 de la *Revue* (n° 166) fût inexacte.

Le fabricant avait beau jeu de faire passer de la dextrine comme acide lactique, et le consommateur devra remercier M. Monin d'avoir mis les choses à point.

La question de l'anhydride lactique n'est cependant pas tout à fait éclaircie, et l'assertion de M. Monin, selon laquelle l'anhydride ne peut pas exister dans l'acide commercial, mérite d'être vérifiée par l'expérience.

Il est certain que la fermentation n'engendrera que l'acide normal; mais pendant l'évaporation, une certaine quantité de cet acide peut parfaitement passer à l'état d'anhydride. L'insolubilité de celui-ci dans l'eau n'est pas une preuve suffisante de son absence forcée dans l'acide commercial.

Pour trancher la question, on pourra faire les essais suivants :

1° Chauffer de l'acide lactique 70 p. 100 pur pendant 3, 6 et 9 heures par exemple à diverses températures et retitrer ; la diminution du titre nous renseignera sur la formation éventuelle d'une certaine quantité d'anhydride. Cette formation une fois démontrée, il sera intéressant de chercher la quantité maxima pouvant se former, en variant les conditions de durée et de température entre de larges limites.

2° Introduire dans l'acide pur, à 70 p. 100, des quantités croissantes d'anhydride finement pulvérisé, agiter pendant quelques heures et en déterminer ainsi la quantité pouvant éventuellement se dissoudre.

Si l'anhydride est insoluble à froid, il pourra ne pas en être ainsi à chaud ; et l'acide commercial étant soumis pendant assez longtemps à une température élevée lors de l'évaporation, on fera bien de répéter l'essai de dissolution à chaud. On laissera refroidir et verra après un certain temps, si l'anhydride reste dissous ou se sépare de nouveau.

3° Si l'anhydride est soluble dans l'acide normal, déterminer par titrations espacées s'il se convertit en acide hydraté ou non, car s'il est prouvé que l'anhydride s'hydrate à l'air humide, il n'est pas prouvé qu'il le fasse dans l'acide 70-80 p. 100.

CH. SUNDER.

NOUVELLES COULEURS

Brun pégu GB et RB (*Farbw. Mühlheim v. A. Leonhardt & C°*).

(*Éch. n°s* 220 *et* 223.)

Ces deux bruns teignent directement le coton et la soie. Pour le coton, on teint une heure à l'ébullition avec 10 à 20 p. 100 sulfate de sodium et 1 à 3 p. 100 de colorant.

La soie se teint en bain de savon de grès coupé à l'acide acétique.

Brun noir pyrol R. (*Farbw. Mühlheim v. A. Leonhardt & C°*).

(*Éch. n°s* 224-225.)

C'est un colorant soufré qui teint le coton en bain de sulfure.

Pour 1 kilogramme de coton, on prend :

	Bain frais	Vieux bain
Eau	20 kg.	
Colorant	60 à 120 gr.	45 à 90 gr.
Sulfure de sodium	60 à 120 »	45 à 90 »
Soude calcinée	50 à 100 »	10 à 15 »
Sulfate de sodium	250 à 400 »	25 à 40 »

On teint une heure, à l'ébullition.

Bleus naphtogène 2 B et 6 B (*Act. Gesel. für Anilinfab.*)

Éch. n°s 226 *et* 229.

Ces colorants substantifs pour coton, diazotés et développés au β-naphtol, fournissent des nuances bleu verdâtre solides au lavage et à la lumière.

La résistance, qui, au foulon, au frottement, aux acides et à la transpiration, est bonne, est encore satisfaisante pour l'eau bouillante ; elle est médiocre pour le chlore.

La nuance n'est pas modifiée par les alcalis : s'ils sont énergiques, elle rougit un peu. Le soufrage la rend un peu grise ; le décatissage la ternit aussi un peu.

Les métaux influencent peu la nuance.

Pour les teintures directes, on teint comme d'ordinaire pour les colorants substantifs pendant 1 heure environ, à 90° C., avec 20 p. 100 de sulfate de soude calciné ; 2 p. 100 de carbonate de soude calciné.

Nos 220, 221. — **Brun pégu GB** (1 et 3 0/0) [*L.*].

Nos 222, 223. — **Brun pégu RB** (1 et 3 0/0) [*L.*].

Nos 224, 225. — **Brun-noir pyrol R** 2,5 et 10 0/0) [*L.*].

N° 226. — **Bleu naphtogène 2 B** (3 0/0) [*A.*].

N° 227. — **Bleu naphtogène 3 B** (3 0/0) [*A.*].

N° 228. — **Bleu naphtogène 4 B** (3 0/0).

N° 229. — **Bleu naphtogène 6 B** (3 0/0).

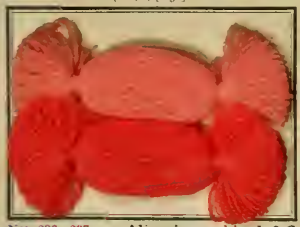
N° 230. — **Bleu solamine BF** (3 0/0 [*A.*].

N° 231. — **Bleu au soufre 2 R** extra (7 0/0) [*A.*].

N° 232. — **Violet au chrome acide B** (2 0/0) [*By.*].

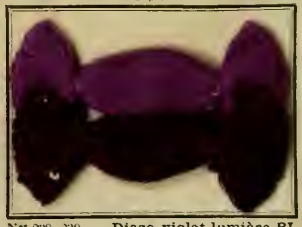
N° 233. — **Noir supramine BR** [*By.*].

N° 234. — **Violet chromoxane B** (3 0/0) [*By.*].



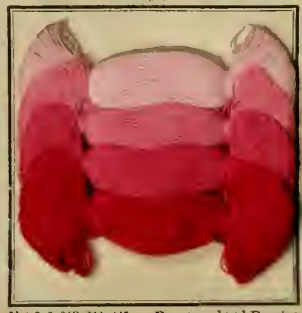
Nos 236, 237. — **Alizarine rubinol 3 G** (0,25 et 1 0/0) [*By.*].

N° 235. — **Violet chromoxane R** (1 0/0) [*By.*].



Nos 238, 239. — **Diazo-violet lumière BL** (1 et 4 0/0) [*By.*].

Nos 240, 241. — **Gris algol B** en pâte (5 et 20 0/0) [*By.*].



Nos 242, 243, 244, 245. — **Rouge algol R** extra en pâte 0,5, 2, 6 et 16 0/0) [*By.*].

Nos 246, 247. — **Brun monochrome 3 G** (0,5 et 3 0/0) [*By.*].

Le bain de teinture est presque complètement épuisé. (Les colorants tirent peu à froid.)

Comme ils ne sont pas sensibles à la chaux, ils peuvent très bien se teindre en eau dure.

Les teintures directes bleu verdâtre, terne, n'offrent pas un intérêt particulier.

Il faut les diazoter et les développer au β-naphtol.

Après avoir rincé les teintures directes, on les diazote avec, pour 10 kilog. de coton :

300 grammes nitrite de soude et
600 — acide sulfurique (66° B.).

Après avoir manipulé dans ce bain pendant un quart d'heure à une demi-heure, on rince et entre dans le bain de développement, froid, qui, contient, pour 10 kilog de coton :

100 grammes β-naphtol, dissous dans
100 — soude caustique (40° B.). (Il faut éviter, dans ce bain de développement, un excès de soude caustique.)

Manipuler pendant 15 à 30 minutes, rincer, savonner au besoin, et faire sécher.

Les nuances sont bien rongées par la rongealite.

Bleus purs naphtogènes 3 B et 4 B (*Act. Gesel. für Anilinfab.*).
(*Éch. n*os 227 *et* 228.)

Ces colorants, diazotables pour coton, ne se distinguent des précédents que par la pureté de leur nuance. La teinture et le diazotage s'effectuent de la même façon.

Les propriétés sont analogues.

Bleu solamine BF (*Act. Gesel. für Anilinfabrik.*).
(*Éch. n*° 230.)

Les propriétés de cette marque sont celles des anciens *bleus B et R*, mais sa nuance est plus pure. Il teint toutes les fibres végétales, mais ne teint pas, en bain de savon, les fibres animales.

La teinture s'effectue, à 90° C., pendant une heure dans un bain de 20 p. 100 de sulfate de soude et 2 p. 100 carbonate de soude.

Le colorant, qui tire peu à froid, tire mieux à chaud que les anciennes marques *B* et *R*.

Les nuances sont rongées par la rongealite C.

La solidité à la lumière et à l'air est très bonne, celle au frottement, au repassage à chaud, au calandrage est bonne; la nuance rougit passagèrement. La résistance au chlore et au lavage est médiocre. Les alcalis énergiques font passer la nuance au gris verdâtre.

Bleu au soufre 2 R extra (*Act. Gesel. für Anilinfab.*).
(*Éch. n*° 231.)

L'intérêt de ce colorant direct est de donner, sans traitement après teinture, un bleu vif et pur, plus rouge que la nuance de la marque *R* extra. La teinture résiste bien en général aux divers agents chimiques et physiques, sauf au chlore.

Bain frais :

Eau : 20 fois le poids du coton.

Colorant : environ 7 p. 100 pour un bleu moyen.

Sulfure de sodium crist. : 2 fois le poids du colorant (un léger excès ne nuit pas).

Carbonate de soude calciné : 5 p. 100 du poids du coton.

Sulfate de soude cristallisé : pour des nuances foncées : 30 grammes par litre; pour des nuances moyennes : 20 grammes par litre; pour des nuances claires : 10 grammes par litre.

Vieux bain :

Eau : environ 20 fois le poids de coton.

Colorant : environ 7/10 de la quantité employée en bain.

Sulfure de sodium cristallisé : une fois et demie le poids du colorant.

Carbonate de soude calciné : 2 grammes 5 par litre d'eau à ajouter.

Sulfate de soude cristallisé : n'en ajouter que pour ramener le bain à sa densité primitive.

Si l'on teint en bain plus court, sur jigger, réduire la quantité de sulfate.

Remarque. — S'il se produit, à la surface du bain, une écume bronzée, on la fait disparaître en ajoutant un peu d'huile pour rouge turc ou de savon (1 gr. par litre de bain).

Ajouter, d'abord, au bain, à la température de 60° C., le carbonate de soude, puis le colorant, préalablement dissous dans l'eau chaude avec la quantité de sulfure indiquée, et enfin le sel, également dissous. Teindre en 1 heure, vers 50-60° C.

A une plus haute température, les teintures sont aussi nourries, mais moins bien unies.

Après teinture, essorer, et porter de suite, pour obtenir un bon unisson, dans un bain froid, contenant, par litre, 2 gr. 5 de sulfure de sodium crist. Lisser un quart d'heure dans ce bain, puis rincer à l'eau pure, savonner s'il y a lieu, et faire sécher.

Quand on remplace le bain de sulfure de sodium par une exposition à l'air pendant une demi-heure, et rince ensuite, à l'eau, les nuances sont un peu plus nourries et plus rougeâtres, mais moins égales et moins solides au lavage.

Violet au chrome a l'acide B (*Farbenf. v. F. Bayer & C*°).
(*Éch. n*° 232.)

Le grand rendement de cette couleur et son excellente solidité au foulon, au lavage, à l'épaillage, au décatissage et à la lumière, lui donnent un intérêt pour la teinture de tons violets et prune solides. En combinaison avec les autres couleurs au chrome (bleus cyanines, etc.), ils forment des nuances intéressantes pour la laine à tous les

états. Les effets de coton blancs sont réservés. Le cuivre rougit la nuance, et le fer doit être évité.

Le *violet au chrome à l'acide B* convient très bien pour l'impression Vigoureux sur l'acétate ou le fluorure de chrome. La teinture s'effectue en bain de sulfate de soude crist. (10 à 20 p. 100) et d'acide acétique (2 à 3 p. 100) ; après une demi-heure d'ébullition, on ajoute (1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique et fait encore bouillir une heure. Le bain clair est alors additionné de bichromate, la moitié du poids du colorant, et on fait encore bouillir trente à quarante minutes.

Brun supramine R. — Jaune supramine R.
Noir supramine BR (*Farbenf. v. F. Bayer & Cº*).
Éch. nº 233.

Ces colorants donnent des nuances solides au lavage, aux alcalis et au foulon.

Associés ensemble ou avec l'*alizarine rubinol R*, ils fournissent une série d'olives et de bruns d'une bonne solidité sur laine en bourre, en peigné ou en filé. Sur pièces, les effets de coton blancs sont à peu près réservés.

On teint sur bain de sulfate de soude (10 à 20 p. 100) et d'acide sulfurique (1 à 2 p. 100) ; après une heure d'ébullition, on ajoute au bain 1 à 3 p. 100 d'acide sulfurique et continue la teinture jusqu'à épuisement du bain.

Les récipients en cuivre peuvent être utilisés, le fer ternit faiblement la nuance, il en est de même du chrome.

L'intérêt spécial du *noir supramine BR* est la production de gris clairs (0,75 p. 100 de colorant) ou foncés (1,5 p. 100).

Violet chromoxane B et R (*Farbenf. v. F. Bayer*).
Éch. nºs 234 *et* 235.

L'intérêt de ces deux colorants à mordants, pour laine, réside dans leur bonne solidité au potting, au décatissage et au lavage. Au foulon, la laine et le coton blanc ne sont pas teints, la nuance s'éclaircit un peu.

La teinture s'effectue en bain de sulfate de soude (10 à 20 p. 100) et d'acide acétique (5 p. 100) chauffé à 60° C.

Après quarante-cinq minutes d'ébullition, on ajoute (1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique et continue à faire bouillir jusqu'à l'épuisement du bain ; on traite alors par le bichromate (moitié du poids du colorant).

Le cuivre est sans action, mais le fer n'est pas à employer.

Les nuances sont bien pures pour des colorants à mordant, mais il ne faut pas teindre sur laine chromée. En dehors des tons héliotrope obtenus, les deux colorants conviennent aussi au remontage ou nuançage des bleus et noirs-bleus.

En impression Vigoureux sur acétate ou fluorure de chrome, on obtient des nuances résistant bien au foulon et à l'eau chaude. Le *violet chromoxane B* se laisse ronger en un blanc pur.

Alizarine rubinol 3 G (*Farbenfab. v. F. Bayer*).
Éch. nºs 236 *et* 237.

La nuance rouge pur de ce colorant pour laine rappelle celle de l'*azophloxine 2 G* (voir *R. G. M. C.*, t. 7, pp. 245-247) ; elle est plus jaunâtre que celle des *alizarine rubinol R* et *GW* (voir *R. G. M. C.*, t. 14, p. 199).

La teinture s'effectue en bain de sulfate de soude (10 à 15 p. 100) et d'acide sulfurique (3 à 5 p. 100). il ne faut pas opérer dans des vases de cuivre ou de fer, qui terniraient la nuance. Le chrome n'a que peu d'action, aussi on peut employer l'*alizarine rubinol 3 G* pour nuancer les colorants au chrome.

La solidité à la lumière est très bonne, celle aux alcalis, au lavage, au frottement, au soufrage et au décatissage est bonne. La nuance supporte un léger foulon, le coton blanc étant légèrement teint. Sur les pièces teintes, les effets de coton sont réservés.

L'*alizarine rubinol 3 G* est recommandée pour la teinture en nuance rouge des tissus pour dames et celle des fils zéphyr, devant être solides à la lumière et aux alcalis, et enfin pour le nuançage des tissus pour hommes.

Elle convient aussi pour l'impression de la laine peignée et des tissus de laine. Ce colorant est dissous de préférence dans 0,5 à 1 p. 100 d'ammoniaque.

Diazoviolet lumière BL
(*Farbenfabrik. v. F. Bayer & Cº*).
Éch. nºs 238 *et* 239.

Ce colorant direct, diazotable pour coton, possède une très bonne solidité à la lumière et il offre une bonne résistance au lavage et à la surteinte. Outre les nuances héliotrope et lilas qu'il permet d'obtenir, il sert aussi au nuançage des *diazos bleu indigo*.

On teint en bain renfermant :

20 à 40 p. 100 sulfate de soude crist. et
1 à 2 p. 100 carbonate de soude calc.

rince à fond et diazote selon l'intensité de la nuance, pendant une demi-heure, en bain froid de :

1,5 à 2,5 p. 100 nitrite de soude et
5 à 7,5 p. 100 acide chlorhydrique à 20° B. ou
(3 à 5 p. 100 acide sulfurique à 60° B.).

rince et développe quinze à trente minutes sur bain froid avec :

0,8 à 1,5 p. 100 développateur A,

savonne s'il y a lieu et sèche.

Les acides minéraux à 10 p. 100 font virer la nuance au bleu, l'acide acétique est sans action. Dans la teinture des mi-soie et mi-laine, le coton se teint plus que la fibre animale.

Le cuivre et le fer sont sans action sur le colorant.

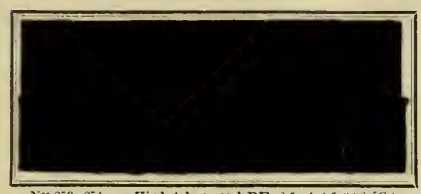
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

TOME XIV. — N° 167. CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 15 1er Novembre 1910.

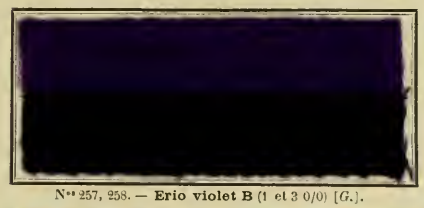
Nos 249, 250. — **Erio violet RL** (1 et 3 0/0) [*G.*].

Nos 251, 252. — **Violet acide RV** (1 et 3 0/0) [*G.*].



Nos 253, 254. — **Violet lanacyl BF** (2,5 et 4,5 0/0) [*C.*].

Nos 255, 256. — **Violet acide 5 B extra** (1 et 3 0/0) [*G.*].



Nos 257, 258. — **Erio violet B** (1 et 3 0/0) [*G.*].

Nos 259, 260. — **Erio cyanine A** (1 et 3 0/0) [*G.*].

N° 261. — **Azo orangé NA** [*M.*].

N° 262. — **Bistre au chrome NO** [*M.*].

N° 263. — **Orangé hélindone G** [*M L.B*].

N° 264. — **Orangé pyrazol RR** [*S.*].

N° 265. — **Grenat solide au chrome BL** (3 0/0) [*A.*].

N° 266. — **Brun hélindone 3 GN** [*M.*].

En impression sur coton la nuance est rongée en blanc par la rongealite C.

Gris algol B en pate. — Rouge algol R extra en pate (*Farbenfab. v. F. Bayer & Cie*).

(*Éch. n^os* 240 *à* 245.)

Ces deux colorants complètent la série des colorants algol. Le *gris algol B en pâte* permet d'obtenir, uni aux autres colorants algol (voir *R. G. M. C.*, t. **12**, 23, t. **13**, 46 et 230), des nuances mode solides.

Le *rouge algol R extra pâte*, comme pureté de nuance, se rapproche du *rose algol R* (*R. G.M.C.*, 1906, p. 56), mais sa solidité au lavage et au bouillon est bien supérieure. Il peut être combiné à tous les colorants algol.

Mode de teinture habituel des colorants algol sur cuve à l'hydrosulfite alcaline.

Brun monochrome 3 G (*Farbenfabr. v. F. Bayer & Cie*).

(*Ech.*, *n^os* 246 *et* 247.)

La nuance de cette nouvelle marque est plus jaunâtre que celle de l'ancienne *G* (voir *R.G.M.C.*, t. **13**, p. 306); ses propriétés sont les mêmes. La teinture et le chromatage s'effectuent dans le même bain ; en chromant avant ou après teinture, la nuance est plus rouge.

Violet lanacyl BF (*L. Cassella*).

(*Éch. n°s 253 et 254.*)

Cette nouvelle marque se distingue de l'ancienne marque *B* (voir *R. G. M. C.*, t. **2**, p. 295) par sa nuance plus vive, un peu plus bleutée, par un unisson meilleur et une plus grande solidité au décatissage. Ce violet convient particulièrement pour la teinture de la laine en pièces et en fil. Il peut être combiné avec les *bleus* et *bleus marine lanacyl*, *bleus azofoncés*, *bleus naphtol*.

On teint avec sulfate de soude et acide acétique; quand on teint en combinaison, on épuise avec de l'acide sulfurique.

Azo jaune orangé NA (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n°* 261.)

C'est une nouvelle base permettant de produire des couleurs azoïques, insolubles sur la fibre, par combinaison avec le β-naphtol. La nuance est très jaune, elle ne se volatilise pas, elle est rongée par l'hydrosulfite NL, et résiste assez aux oxydants pour être employée comme enluminage jaune sur indigo.

Elle résiste à la lumière, au savon et au chlore.

Les propriétés chimiques de l'*azo jaune orangé* sont celles de l'*azo rose NA* et de l'*azo orangé NN*. (Voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 193.)

Bistre au chrome NO (*Farbwerke v. F. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n°* 262.)

Le *bistre au chrome NO* fournit, sur tissu de coton mordancé au chrome, des bruns genre bistre au manganèse solides au lavage, au savon et au chlore.

En impression on opère ainsi :

Bistre au chrome NO	600	grammes
Eau	3.400	—
Epaississant amidon et adragante	5.000	—
Acétate de chrome 26° B.	1.000	—

Le *viridon FE*, qui sur fer fournit des verts (Échantillon n° 94), donne des bruns kakhi voisins du *bistre au chrome NO*, mais moins rougeâtres.

Orangé hélindone G. — Brun hélindone 3 GN. Gris hélindone BB (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Ech. n^os* 263 *et* 266.)

La nuance de l'*orangé hélindone G* a un reflet plus jaunâtre et est moins vive que celle de l'*orangé hélindone R* (Voir *R. G. M. C.*, 1910, p. 54, éch. n° 28), mais elle est encore plus solide à la lumière. Les autres propriétés permettent de combiner cette marque avec les autres colorants hélindone teignant la laine. Mais l'*orangé hélindone G* teint aussi le coton, et il peut s'employer en impression directe sur ce textile; les nuances sont rongées par l'hydrosulfite.

Le *brun hélindone 3 GN* est plus jaune que l'ancien brun *3 G*. Ses propriétés ressemblent beaucoup à celles du *jaune hélindone 3 GN* (Voir *R. G. M. C.*, 1910, p. 78); comme ce dernier, il convient pour la teinture et l'impression du coton ; le développement de la couleur se fait à l'eau bouillante ou par savonnage en bouillon. Quant au *gris hélindone BB*, il se prête à la teinture de la laine et à celle du coton : les nuances obtenues sont très solides à la lumière, même en tons clairs, mais leur solidité au chlore laisse à désirer. En impression, on peut ronger en unissant à l'hydrosulfite une base rongeante.

Orangé pyrazol RR (*Fab. de prod. chim. ci-dev. Sandoz*).

(*Éch. n°* 264.)

La nuance de cette nouvelle marque est plus rouge que celle des anciennes *G* et *R* (voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 302) ; elle est tout aussi solide à la lumière, résiste mieux au lavage, tout en déteignant légèrement le coton blanc. La résistance au chlore est médiocre; par le repassage la nuance vire au jaune.

On teint avec 2 à 4 p. 100 de colorant avec 10 à 20 p. 100 de sulfate de soude. Le colorant étant bien soluble, convient pour l'article plaqué, en nuances claires. L'hydrosulfite fournit des blancs

purs. La mi-laine teint à peu près uniformément; avec la mi-soie, celle-ci devient plus jaune.

GRENAT SOLIDE AU CHROME BL (*Act. Gesel. für Anil. Fab.*).
(*Éch. n°* 265.)

Ce nouveau rouge teignant sur mordant est caractérisé par une bonne solidité à la lumière et à l'air; sa résistance au lavage à 70° C., et au foulon sont satisfaisantes, le coton blanc n'est pas teint, mais la laine et la soie sont colorées. Les acides jaunissent la nuance et elle dégorge sur les blancs; les autres propriétés sont bonnes.

La teinture s'effectue sur bain de sulfate de soude 20 p. 100 avec 1 p. 100 acide sulfurique. On entre à 60-70° C., puis monte au bouillon, que l'on maintient environ une demi-heure, en ajoutant encore, pour épuiser le bain, 1,5 d'acide sulfurique, on chrome ensuite dans le même bain avec 1,5 p. 100 bichromate.

Quand on combine le *grenat solide au chrome BL* avec les colorants métachromes, on teint avec le mordant métachrome.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de Chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 7 septembre* 1910.

Corrections au procès-verbal de la séance du 6 juillet 1910:

1° Pli cacheté de M. Dosne n° 1992, sur une manière de mesurer le degré d'insolation des couleurs. M. Dosne fait observer que le dépôt de son pli cacheté n° 1992 a été fait non le 13 avril 1906 mais le 13 avril 1910.

C'est bien le 13 avril 1910 que ce pli cacheté a été enregistré à la Société industrielle.

2° Page 3, première ligne, au lieu de 3e *vert*, lire 3e *vert-jaune*.

3° Page 5, 4e ligne, ajouter: « Quand on le fait bouillir dans la liqueur de Fehling.

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Présents : MM. Alb. Scheurer, secrétaire, Edm. Bourcart, L. Zuber, Battegay, Ch. Weiss, F. Weber, Aug. Thierry-Mieg, Th. Baumann, F. Binder.

1. *Insolation des couleurs. Nouvelle méthode de mesure du degré d'insolation.* — Pli cacheté Dosne n° 1992, du 13 avril 1910. Rapport de M. Albert Scheurer. Le rapporteur conclut à l'impression de ce pli au Bulletin, suivi de son rapport. Adopté.

2. « *La soude électrolytique, théorie, laboratoire, industrie*; 1 v., par M. André Brochet.

Le Comité, après avoir entendu la lecture du rapport de M. Georges Wyss sur cet ouvrage, en vote l'insertion au procès-verbal.

Rapport de M. Georges Wyss sur l'ouvrage de M. André Brochet.

Le manuel sur la soude électrolytique de M. Brochet comble une lacune, qui existait jusqu'ici, pour ce qui concerne la publication d'ensemble, au point de vue théorique et pratique, de l'industrie électrochimique de la soude. Encore un pas de plus et il se trouvera bien un auteur de bonne volonté disposé à compiler en un ouvrage plus étendu tout l'ensemble de cette industrie électrique des produits chimiques et métallurgiques, qui représente de nos jours un mouvement scientifique et industriel considérable.

L'auteur a fait un effort important pour mettre en lumière sous une forme succincte la somme de travail représentée depuis plus d'une génération par une nuée de travailleurs occupés aussi bien à cette science pure qu'à son application dans les arts, et il s'est acquis la reconnaissance de tous ceux qui en sont les adeptes.

M. Brochet s'est appliqué à traiter les questions théoriques les plus indispensables et il donne avec ordre, dans les premiers chapitres, la description des différentes méthodes et appareils en usage, puis, dans les suivants, il discute les avantages et désavantages des différents procédés, il s'étend sur l'obtention et les applications des produits manufacturés, tels que chlorure de chaux, hypochlorites, chlore, soude caustique, sodium, solvants chlorés. Des tableaux sur les densités, solubilités, conductivité, sur les prix de revient, prix de l'énergie, etc., se trouvent répartis à leur place respective dans l'ouvrage, ainsi que les figures des appareils usités. Enfin, il termine son manuel en mettant en évidence la situation actuelle de l'industrie des alcalis produits par l'électrolyse, tout en discutant le terrain où cette industrie se trouve le plus favorablement placée.

3. *Bleu d'indanthrène. Procédé pour rendre le* (—) *plus solide au chlore.* — Plis cachetés Bechlel n°s 1912 et 1923, des 3 juillet et 30 août 1909. Rapport de M. A. Lipp. — Le rapporteur propose la publication de ces deux plis au Bulletin, suivis de son rapport. Adopté.

4. *Impression de poudres métalliques épaissies au collodion additionné d'huile de ricin.* — Concours au prix n° 33 par M. J. Chischin. Rapport de M. A. Lipp. Le rapport conclut au dépôt de ce travail aux archives. Adopté.

5. *Auxochromes. Contribution à la connaissance des* (—), par M. E. Nœlting. — L'auteur passe en revue les différents groupes auxochromes et met spécialement en relief le rôle que jouent les radicaux de substitution dans ces groupes.

Le Comité vote l'impression de cette étude.

6. *Couleurs à mordants. Contribution à l'étude de* (—), par M. E. Nœlting. — L'auteur signale le fait que, dans la série anthraquinonique, l'hydroxyle et l'amino en ortho donnent naissance à des colorants très puissants, et accompagne son travail d'un tableau synoptique de teintures sur bandes Scheurer et Brylinski, obtenues avec ces nouveaux colorants.

Le Comité vote l'impression de ce travail.

7. *Pyramide chromatique de Lambert.* — M. A. Rosenstiehl présente au Comité une étude sur ce sujet.

Le Comité en vote l'impression avec les deux travaux de M. Nœlting dans le Bulletin de juillet, qui est encore à l'impression, si c'est possible.

La séance est levée à 7 heures.

ROUEN. — *Séance du 12 août* 1910.

La séance est ouverte à 5 h. 20 par M. Émile Blondel, vice-président.

Sont présents : MM. Le Roy, Gasly, G. Masure, R. Blondel.

Absents et excusés: MM. Ch. Reber, Houzeau, O. Piequet.

M. E. Blondel donne lecture d'une note biographique sur notre regretté président Jean Reber. Le Comité demande la lecture de cette note en Assemblée générale, ainsi que l'insertion au Bulletin; il demande également l'insertion des principaux discours prononcés sur la tombe de M. Jean Reber.

Le Comité prend également connaissance de la réduction du portrait de M. Jean Reber, œuvre de M. de Bergevin, telle qu'elle figurera au Bulletin.

M. Le Roy présente une note sur le nouveau procédé de dénaturation du sel marin, destiné aux usages de l'industrie frigorifique: procédé qui a été accepté par l'Administration et va sous peu être reconnu réglementaire.

Ce procédé a été préconisé par notre collègue au premier Congrès national du froid à Lyon (octobre 1909), auquel il avait été délégué par notre Société. Le Congrès, à sa section de législation et en séance de clôture, avait émis le vœu que ce mode de dénaturation fût rendu réglementaire.

Le Comité remercie M. Le Roy et demande la lecture de ce travail en séance générale, l'impression au Bulletin, ainsi qu'un tirage à part de 50 exemplaires pour l'auteur, tirage destiné à vulgariser la question, étant donné son utilité pour le développement de l'industrie du froid industriel en France.

Un pli déposé en 1900 par M. Justin Muller, sous le n° 598, est déposé aux archives.

La séance est levée à 6 heures et demie.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

I. — **COLORATION (Nouvelle méthode pour la détermination de la —)**, par M. **H. R. PROCTER** (*Chem. Ind.*, t. **29**, p. 663; 1910).

L'auteur fait remarquer que la méthode officiellement admise pour déterminer la coloration des extraits tannants n'est pas très précise. Un examen optique seul peut donner des résultats exacts. C'est dans ce but que Lovibond avait imaginé une série de verres colorés jaune et rouge, dont on empilait un certain nombre jusqu'à reproduire la teinte de l'extrait, lorsqu'on examinait la couleur de la lumière transmise à travers l'extrait et à travers le verre. Mais ce procédé est, lui aussi sujet à critique; bien que les colorations paraissent identiques à l'œil, il n'y a pas identité optique entre la pile de verres et la solution aqueuse. Cette dernière forme en effet un tout homogène qui laisse passer une certaine fraction de la lumière blanche; si nous considérons la pile des verres colorés, le premier laissera passer une fraction de la lumière blanche, le second une fraction de cette fraction, etc.; il ne sera donc pas juste de se servir du nombre de verres employés (l'un d'eux étant pris pour unité) pour évaluer la coloration de l'extrait. Huetfner (Hough, *Collegium*, p. 417, 1909) a décrit récemment une méthode plus précise, basée sur l'emploi du spectrophomètre; mais les résultats ne s'expriment pas d'une manière simple, ils se traduisent en effet par une courbe. Il serait beaucoup plus commode de pouvoir évaluer le degré de coloration par un chiffre. C'est ce résultat qu'obtient l'auteur en perfectionnant le procédé de Lovibond; il remplace les verres colorés par une solution colorée formée d'un mélange de rouge et de jaune, et qu'il compare au colorimètre à la solution dont il s'agit d'évaluer la coloration. Il conserve les unités Lovibond et réalise toutes les teintes intermédiaires entre le rouge et le jaune par le mélange de 1 à 9 unités de jaune avec 9 à 1 unités de rouge. Pour les extraits tannants usuels, il suffit en général de comparer leur couleur à celle du mélange de 7 unités de jaune avec 3 unités de rouge, plus ou moins dilué. Les expériences effectuées montrent que l'on peut compter sur une approximation de 3,6 p. 100 au moins. P. CARRÉ.

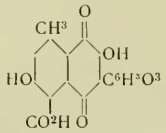
III. — MATIÈRES COLORANTES

A. — *Naturelles.*

III. — **KERMÈS (La matière colorante du —)**, par M. **O. DIMROTH** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 1387; 1910).

L'auteur a isolé la matière colorante du kermès, qu'il nomme *acide kermésique*. Cet acide appartient au groupe de l'acide carminique. Il répond à la formule $C^{18}H^{12}O^{9}$ et renferme quatre oxhydryles pouvant être acétylés. Il fournit par dégradation les mêmes substances que l'acide carminique. Par oxydation nitrique il donne de l'acide nitrococussique; l'oxydation de son dérivé triméthylé donne l'éther monométhylique de l'acide méthylcochenillique et un acide cétonique de formule $C^{13}H^{12}O^{8}$.

Ces réactions sont en accord avec la constitution suivante:

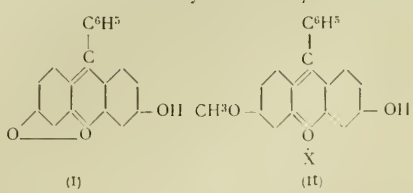


proposée par l'auteur pour l'acide kermésique. Ce dernier donne un spectre tout à fait semblable à celui de l'acide carminique. Il teint la laine, en bain acide, en rouge orangé, mais le bain n'est pas épuisé; sur mordant d'étain il donne un ton rouge écarlate et sur mordant d'alumine un ton bordeaux. P. CARRÉ.

B. — *Artificielles.*

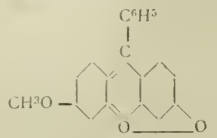
III. — **XANTHÈNE ET TRIPHÉNYLMÉTHANE**, par M. **F. KEHRMANN** (*Lieb. Ann.*, t. **372**, p. 287; 1910).

L'auteur se propose de confirmer que les matières colorantes des groupes pyronine, rosamine et rhodamine peuvent être envisagées comme des dérivés hydroxylés et aminés de composés carboxoniums. Afin de démontrer la liaison des atomes d'oxygène dans l'oxyphénylfluorone (I) de Kehrmann et Dengler, il étudie l'action du sulfate de méthyle sur ce composé; il se forme

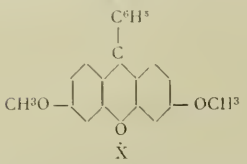


d'abord un sel de l'oxyméthoxyphénylxanthonium (II),

lequel perd spontanément une molécule d'eau pour donner la méthoxyphénylfluorone (III). Celle-ci réagit à son tour sur le sulfate de méthyle pour donner un sel du diméthoxy-3.6-phénylxanthonium (IV).

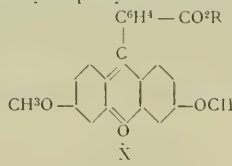


(III)



(IV)

La double méthylation des éthers de la fluorescéine conduit d'une manière analogue aux sels des éthers de l'acide diméthoxy-3.6-phénylxanthoniumcarbonique

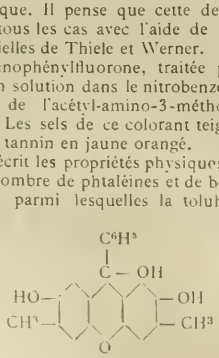


qui se comportent comme sels de bases fortes, et qui ressemblent aux sels d'acridine en ce qu'ils teignent le coton mordancé au tannin en jaune d'or et orangé, solide au lavage et au savonnage. L'acidylation transforme donc la fluorescéine qui est un acide, dont les propriétés basiques sont faibles, en des bases fortes ne renfermant pas d'azote.

Si l'on applique ces observations au cas des pyronines, des rosamines, des rhodamines et des phtaléines, on est conduit à penser que le caractère basique de ces composés ne tient pas à la présence des groupements azotés. Afin d'apporter une nouvelle confirmation du caractère basique de l'oxygène dans ces composés, l'auteur a préparé les phtaléines et les benzéines de différentes hydroquinones. Il discute longuement la théorie de l'oscillation quinonique de Baeyer sur la constitution des matières colorantes et conclut en faveur de la structure quinoïdique. Il pense que cette dernière permet d'interpréter tous les cas avec l'aide de la théorie des valences partielles de Thiele et Werner.

L'acétylaminophénylfluorone, traitée par le sulfate de méthyle en solution dans le nitrobenzène, fournit le méthosulfate de l'acétyl-amino-3-méthoxy-6-phénylxanthonium. Les sels de ce colorant teignent le coton mordancé au tannin en jaune orangé.

L'auteur décrit les propriétés physiques et chimiques d'un grand nombre de phtaléines et de benzéines d'hydroquinones, parmi lesquelles la toluhydroquinone-benzéine



dont le chlorure teint le coton mordancé au tannin en un brun orangé intense, solide au lavage.

P. CARRÉ.

III. — **ISATINE (Aniles du groupe de l' —)**, par M. R. **PUMMERER** (*Berl. Ber.*, pp. 1370 et 1376; 1910).

Le groupe méthylène de l'oxy-3-thio-1-naphtène réagit sur les dérivés nitrosés aromatiques pour donner les aniles-2 de la thionaphtène-quinone, qui jusqu'à présent n'avaient été préparées qu'à partir de la bromo-2-thionaphtène-quinone. Ces combinaisons sont peu stables et sont facilement hydrolysées par les acides avec formation de thionaphtène-quinone. La thionaphtène-quinone-oxime-2 réagit d'une manière analogue sur l'indoxyle pour donner l'indol-2-thionaphtène-2-indigo.

La *p*-diméthylamino-2-anile de la thionaphtène-quinone

$$C^6H^4 \begin{matrix} S \\ CO \end{matrix} > C = N.C^6H^4N(CH^3)^2$$

préparée au moyen de la nitrosodiméthylaniline et de l'oxy-3-thio-1-naphtène (il se forme en même temps un peu de thioindigo), cristallise dans le benzène en prismes dichroïques rouge vert, fusibles à 176°. Par ébullition de sa solution acétique avec l'oxy-3-thio-1-naphtène, il fournit du thioindigo; dans les mêmes conditions il donne avec l'indoxyle et l'oxindol du thionaphtène-2 (ou 3)-indolindigo; dans un solvant neutre, il donne avec l'acénaphténone du thionaphtène-acénaphtène-indigo.

Ces aniles donnent avec l'hydrosulfite de soude des cuves qui teignent la laine en tons assez solides au lavage. Lorsqu'on traite les dérivés leucos de ces aniles par un acide en l'absence de l'air, il peut se produire deux réactions; il se forme l'anile-2 de l'indigo par élimination d'aniline et d'eau, et de l'indigo par perte de deux molécules d'aniline; le premier se produit également lorsqu'on chauffe la cuve avec un excès d'hydrosulfite, ou par condensation de l'indoxyle et de la leuco-anile de l'isatine en solution alcaline, ou mieux par condensation de l'indoxyle avec l'anile de l'isatine en solution alcaline. L'anile-2 de l'indigo est un colorant violet pour cuve, mais son dérivé leuco n'a pas d'affinité pour le coton.

P. CARRÉ.

III. — **INDIGO (État en solution aqueuse)**, par MM. **EDMUND KNECHT** et **J.-P. BATEY** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **28**, p. 171; 1910).

Les auteurs ont réussi à préparer à l'état de pureté le sel monosodique de l'indigo, en traitant la solution alcoolique de l'indigo blanc par une solution alcoolique de soude caustique en quantité inférieure à la quantité théorique. La solution est ensuite évaporée à sec dans un courant d'hydrogène et le résidu repris par l'eau chaude, qui dissout seulement le sel monosodique de l'indigo et laisse l'indigo blanc en excès.

La mesure de la conductibilité électrique des solutions aqueuses de ce sel montre qu'il est ionisé en solution aqueuse, mais à un degré moindre que le chlorure de sodium.

Les recherches effectuées sur la fixation de l'indigo blanc par la fibre du coton montrent que ce phénomène doit être rangé parmi les phénomènes d'absorption, car il est possible, par un lavage prolongé avec de

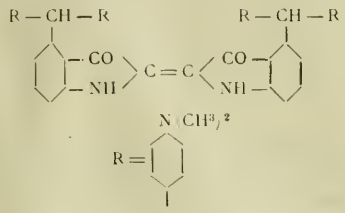
l'eau privée d'air, d'éliminer la totalité de l'indigo blanc qui se trouvait sur le coton.

Lorsqu'on laisse en contact pendant 72 heures 8 gr. 8 de coton avec une solution renfermant 0,692 p. 100 d'indigo et 0,1051 p. 100 de soude caustique la quantité d'indigo blanc employé étant de 50 grammes, on constate une absorption de 20 p. 100 de l'indigo et de la soude. Lorsqu'on augmente la proportion de soude, la quantité d'indigo fixé croît également; ainsi, la proportion d'indigo fixé atteint 50 p. 100 avec une solution renfermant 0,552 p. 100 d'indigo blanc et 0,2275 de soude. Les auteurs ont effectué un certain nombre d'expériences avec des solutions de concentrations diverses, mais ils ne peuvent donner de conclusions générales car le phénomène se complique par suite de l'absorption simultanée de l'indigo et de la soude.

P. CARRÉ.

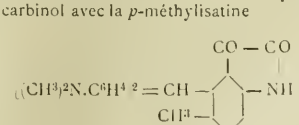
III. — **COMBINAISONS DES COLORANTS DU GROUPE DU TRIPHÉNYLMÉTHANE ET DE L'INDIGO**, par MM. **F. REITZENSTEIN** et **W. BREUNING** (*Lieb. Ann.*, t. **372**, p. 257 ; 1910).

Les auteurs ont préparé quelques produits de condensation des colorants dérivés de triphénylméthane avec ceux du groupe de l'indigo, afin de voir l'influence de l'accumulation des groupes chromophores sur la couleur. Les composés étudiés répondent à la formule générale



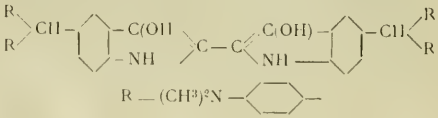
deux restes triphénylméthane étant unis avec une molécule d'indigo. Ils ont été préparés de la façon suivante : le tétraméthyldiaminodiphénylcarbinol est condensé avec l'isatine, en présence d'acide sulfurique ; le produit de condensation est transformé en chlorure au moyen du pentachlorure de phosphore, et le chlorure réduit par l'un des procédés qui permettent de passer du chlorure de l'isatine à l'indigo. Les dérivés leucos ainsi obtenus diffèrent de ceux de la série de l'indigo en ce qu'ils ne sont pas oxydables à l'air, il est nécessaire d'employer trois molécules de peroxyde de plomb. La matière colorante obtenue est plus pure et plus brillante que celle dont elle dérive ; la nuance est plus foncée dans le cas où un groupe méthyle se trouve dans le noyau benzénique qui est directement uni au nouveau chromophore.

Le produit de condensation du tétraméthyldiaminodiphénylcarbinol avec la *p*-méthylisatine



est une substance brun rouge, qui donne une solution verte par oxydation.

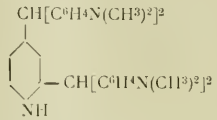
Lorsqu'on remplace la *p*-méthylisatine par l'*o*-méthylisatine, on obtient une substance brun jaune, qui devient d'un bleu intense par oxydation, avec une légère teinte rouge sur laine. La poudre brun jaune obtenue d'une manière analogue avec l'isatine donne par oxydation un ton bleu pur sur laine; son dérivé *n*-acétylé est une substance blanche légèrement teintée de bleu, et qui par oxydation donne une couleur bleu verdâtre. La réduction du chlorure du produit de condensation de l'isatine (chlorure de tétraméthyldiaminobenzisatine) par le chlorure stanneux ou le dextrose fournit une substance jaune brun, qui est le di- (tétraméthyldiaminodiphénylméthane) di-indoxyle.



La matière colorante obtenue par oxydation de cette base teint le coton mordancé au tannin en bleu pâle, et la laine en bleu foncé riche.

Le produit analogue correspondant au di-2-méthylindoxyle est une substance bleue, qui donne par oxydation un colorant teignant la laine en violet brillant ; le produit correspondant au dérivé *p*- fournit par oxydation un colorant qui teint la laine en vert d'herbe foncé.

L'octométhyltétra-aminotétraphényl-amino-4-*m*-xylène a été obtenu en oxydant le produit de condensation du tétraméthyldiaminodiphénylisatine-méthane (isatine + tétraméthyldiaminodiphénylcarbinol) et de la diméthylaniline avec le chloranile en solution alcoolique, et réduction du composé formé par la poudre de zinc et l'acide acétique. C'est une poudre cristalline blanche, qui, par oxydation, donne une solution d'un bleu intense avec un reflet rouge pâle.



P. CARRÉ.

III. — **COLORANTS POUR CUVE (Les progrès réalisés dans le domaine des —)**, par M. **R. BOHN** (*Berl. Ber.*, t. **43**, p. 987).

Depuis 1901, le nombre des colorants pour cuve s'est accru considérablement, et il permet maintenant de réaliser toutes les gammes du spectre.

L'auteur divise les colorants pour cuve en deux classes principales : les colorants indigoïdes et les colorants dérivés de l'anthraquinone.

Les premiers comprennent deux groupes principaux, les dérivés symétriques et les dérivés dissymétriques, lesquels peuvent, à leur tour, se subdiviser en trois classes, suivant que le groupe chromogène renferme de l'oxygène, du soufre ou ces deux éléments ; ce qui est résumé dans le tableau suivant :

Le dichloro-5.5' et le dibromindigo, dont la teinte est semblable à celle de l'indigo, appartiennent à la première famille. Lorsque les atomes d'halogène sont en 6.6' le colorant devient rouge violet. Le tétrachloro-5.7.5.7' et le tétrabromindigo (bleu ciba) sont plus clairs que l'indigo ; ils sont aussi plus solides au lavage et à la lumière. L'introduction d'un plus grand nombre d'halogènes dans la molécule de l'indigo donne des tons plus verts. A propos de la troisième famille, l'au-

			CHROMOGÈNE	TYPE
COLORANTS INDIGOÏDES CHROMOGÈNE = CO.C = C.CO	GROUPE I *Dérivés symétriques*	1°	$\left\{\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\} C=C \left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right.$	Indigo
		2°	$\left\{\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\} C=C \left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right.$	Violet ciba
		3°	$\left\{\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\} C=C \left\langle\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right.$	Thioindigo B
	GROUPE II *Dérivés dissymétriques*	4°	$\left\{\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right\} C=C \left\langle\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}\right\rangle NH$	Indirubine
		5°	$\left\{\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\} C=C \left\langle\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}\right\rangle NH$	Écarlate thioindigo
		6°	$\left\{\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}\right\} C=C \left\langle\begin{matrix}CO\\ \end{matrix}\right\rangle$	Écarlate ciba G

teur attire spécialement l'attention sur le mode de synthèse de Münch. L'introduction des halogènes dans la molécule de ces colorants donne des tons plus bleus (bordeaux ciba B) ; les dérivés alcoyloxy, en para par rapport au groupe CO_x sont orangé clair et deviennent écarlates par halogénation. Si les groupements alcoyloxy, en para par rapport au groupe CO, sont remplacés par des groupements alcoylthio, on obtient également des colorants écarlates. En variant les groupes substituants, on peut obtenir des dérivés du thioindigo qui sont brun orangé, bleu violet foncé et noir. A cette classe appartiennent l'orangé hélindone R, l'écarlate hélindone R, l'écarlate hélindone S, les rouges hélindone B et 3 B, les rouges thioindigo 3 B, BG et R, l'écarlate thioindigo S, l'orangé thioindigo R et le brun thioindigo G. Le représentant le plus simple de la deuxième famille est le violet ciba A; ses dérivés halogénés sont connus sous les noms de violet ciba, héliotrope thioindigo et violet thioindigo. Un seul représentant de la quatrième famille se trouve dans le commerce, l'héliotrope ciba, dérivé tétrabromé. Le représentant le plus simple de la cinquième famille est l'écarlate thioindigo R ; on y trouve aussi l'écarlate thioindigo G et le rouge ciba G. On ne connaît jusqu'à présent qu'un seul représentant de la sixième famille, obtenue par condensation de l'oxythionaphtène avec l'acénaphtènequinone. Cette préparation constitue la première application technique de l'acénaphtène.

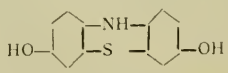
Les colorants de la série de l'anthraquinone peuvent se rapporter aux types suivants : indanthrène, flavanthrène, groupe de la benzanthrone, anthraquinone-imides et dérivés acylés des amino-anthraquinones. L'introduction des halogènes dans la molécule de colorants dérivés de l'indanthrène en rend le ton plus vert et augmente leur solidité au chlore. Le bleu d'indanthrène GC est un dérivé bromé ; le bleu d'indanthrène GCD est un dérivé chloré ; les bleus algols CF, K et 3 G, et le vert algol G appartiennent aussi à ce groupe. Le flavanthrène se prépare en traitant l'amino-2-anthraquinone par le pentachlorure d'antimoine en solution dans le nitrobenzène, à l'ébullition. Il donne une cuve bleu violet, qui teint le coton dans la même teinte, mais qui devient rapidement jaune clair par exposition à l'air. Le pyranthrène est analogue au flavanthrène ; il devient plus rouge par l'introduction des halogènes dans la molécule ; le dérivé dibromé est le plus rouge. La benzanthrone est le premier colorant pour cuve qui ne renferme que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène ; à cette classe appartiennent le vert, le violet et le bleu foncé d'indanthrène. Si l'on traite par le chlore un tissu teint en bleu foncé de nitro- ou d'amino-indanthrène, on obtient un noir foncé très solide. Parmi les anthraquinone-imides se trouvent le bordeaux d'indanthrène, le rouge indanthrène, l'orangé algol, le bordeaux algol et le rouge algol. Parmi les dérivés acidylés des amino-anthraquinones se trouvent le jaune algol, l'un des rouges algols, le rose algol et l'écarlate algol. Les colorants suivants : marron d'indanthrène, gris d'indanthrène, brun d'indanthrène, orangé et cuivre indanthrènes, olive indanthrène, jaune cibanone, orangé et brun cibanones, brun et vert foncé leucols, gris algol et brun hélindone, appartiennent probablement aussi à la série de l'anthraquinone ; leur constitution n'est pas encore établie avec certitude.

P. CARRÉ.

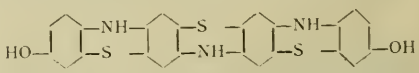
III. — **COLORANTS SULFURÉS Formation d'acide sulfurique et de soufre libre à partir des —**, par MM. **W.-M. GARDNER** et **H.-H. HODGSON** (*Chem. Ind.*, t. **29**, p. 672 ; 1910).

Les auteurs se sont proposés d'étudier la cause de l'altération des tissus teints avec des colorants sulfurés. Ils commencent par résumer les recherches antérieures sur ce sujet.

Composition des noirs sulfurés. — On sait que la découverte de matières colorantes sulfurées, possédant la propriété remarquable de teindre le coton non mordancé, revient à Croissant et Bretonnière (1873), et que la première fabrication du Cachou de Laval fut entreprise par la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis. En 1893 Vidal brevetait son noir, obtenu par fusion du *p*-aminophénol avec le soufre et le sulfure de sodium. Lorsque cette dernière réaction est effectuée à une température plus basse que celle indiquée par Vidal, on obtient la dioxythiodiphénylamine de Bernthsen



ce qui conduit Vidal à représenter son noir par la formule

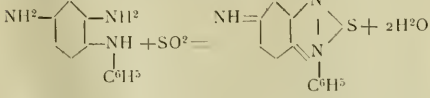


d'un polymère de la dioxythiodiphénylamine.

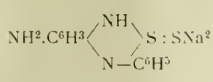
Le brevet Vidal fut suivi de beaucoup d'autres, repo-

sant tous sur la fusion de différentes substances avec le soufre. En raison de l'insolubilité des noirs sulfurés dans tous les solvants, sauf dans le sulfure de sodium et les corps analogues, leur résolution en composés définis est fort difficile et généralement impossible. La détermination de la constitution de ces colorants par analyse semble présenter des difficultés insurmontables ; ce sont probablement des mélanges fort complexes et non des substances homogènes. Quelques essais synthétiques ont cependant été tentés pour élucider la question. C. Ris (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 217 ; 1901) pense que les colorants sulfurés renferment le groupe chromophore

il montre que la diaminodiphénylamine, chauffée en tube scellé à 180-190° avec une solution aqueuse de gaz sulfureux, fournit une substance noire, insoluble dans la plupart des solvants, soluble dans les sulfures alcalins, et qui teint le coton non mordancé comme les colorants sulfurés. Le noir ainsi produit devient plus foncé, par l'action des agents oxydants. D'après Ris, il se forme suivant l'équation :

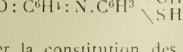


Réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, il dégage de l'hydrogène sulfuré et régénère la diaminophénylamine primitive. Ce composé possède donc une structure analogue à celle de l'induline, un radical phénylène étant remplacé par le soufre ; son acide sulfonique se forme d'une manière analogue, il est facilement soluble dans la soude caustique et devient noir intense en présence du sulfure de sodium. Le produit obtenu au moyen de la diamino-oxydiphénylamine possède des propriétés analogues. Le *p*-aminophénol, la *p*-phénylènediamine, chauffés en tubes scellés à 180° avec une solution aqueuse de gaz sulfureux, donnent également des colorants sulfurés, qui teignent le coton non mordancé en noir bleu. Ris pense que les solutions des colorants sulfurés dans le sulfure de sodium renferment des polysulfures d'addition solubles



Jaeck (*Rev. Gén. Mat. Col.*) pense qu'un noir sulfuré peut être représenté par la constitution

correspondant au thionol de Bernthsen



Afin d'élucider la constitution des noirs sulfurés, l'auteur a essayé de préparer synthétiquement un certain nombre de ces colorants ; les résultats en seront publiés prochainement.

Tension de la fibre du coton par les noirs sulfurés. — Les colorants sulfurés sont des colorants très solides, mais ils ont malheureusement la propriété d'altérer peu à peu les tissus de coton, spécialement lorsqu'ils sont expédiés dans les pays chauds. Cette altération n'est pas immédiate, elle se produit après un temps plus ou moins long, variant d'une semaine à une année. Les tissus mixtes, laine et coton, sont particulièrement sujet à cet inconvénient, spécialement lorsque la laine mouillée a été chauffée avec du soufre et des colorants acides.

Chapuis (*J. Soc. Dyers and Col.*, pp. 84 et 124; 1900) attribue la tension à ce que le séchage et le calandrage sont effectués à une température trop élevée (dans ce cas l'altération est immédiate) ou à la présence du soufre (libre ou partiellement oxydé), qui se dépose sur la fibre pendant la teinture ou après le fixage. Chapuis remarque, en outre, qu'il se forme toujours une certaine quantité d'hyposulfite de soude lorsqu'on utilise le soufre pour la préparation du colorant ou du bain de teinture

$$2\,Na^2S + 5\,H^2O = S^2O^3Na^2 + 2\,NaOH + 4\,H^2$$

Il montre que toutes les matières colorantes de ce groupe renferment de l'hyposulfite de soude, qui, traité par un acide, donne un dépôt de soufre. Il y a donc là une source indiscutable de soufre libre. De plus, les réactions qui donnent naissance à la matière colorante peuvent être incomplètes, irrégulières, ou effectuées avec un excès de soufre, qui reste finement divisé dans la matière colorante. Ce soufre peut, pendant la teinture, être assimilé plus ou moins complètement par la fibre, sans qu'il soit possible de l'éliminer ultérieurement. L'oxydation plus ou moins rapide de ce soufre en acide sulfurique peut produire la tension de la fibre.

A.-E. Sunderland (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 3, 1901) pense que la tension de la fibre peut être due : 1° à l'acide laissé après teinture ; 2° à la décomposition des polysulfures absorbés par le coton en même temps que la couleur ; 3° à la décomposition du colorant lui-même.

Contrairement aux auteurs précédents, F. Bayer et Cie (*Leipziger Monatschrift f. Text. Ind.*, juin 1901) trouvent que : 1° la teinture avec les colorants sulfurés, sans traitement ultérieur, rend la fibre 12 à 15 p. 100 plus forte ; 2° si le traitement ultérieur aux sels métalliques est fait soigneusement, la solidité est la même avant et après teinture ; 3° la théorie de l'oxydation du soufre en acide sulfurique ne repose sur aucune base ; 4° les opérations du ferrage, du pressage, du vaporisage, de l'apprêtage, etc., à température élevée, avec ou sans pression, peuvent provoquer la tension du tissu lorsqu'elles sont effectuées avec des précautions insuffisantes.

Green et Meyenberg (*Brev. angl.* 4792, 1900) ont obtenu des colorants sulfurés intéressants, qui posséderaient l'avantage de ne plus tendre le coton. Ils ont remplacé la fusion au soufre et au sulfure de sodium, par l'oxydation convenable de certains composés organiques en présence d'hyposulfite de soude, en solution aqueuse ; ils ont obtenu ainsi des matières colorantes noires et brunes, et ont isolé des produits intermédiaires (acides dithiosulfoniques) qui indiquent clairement la nature de la réaction. Ces auteurs confirment la manière de voir de Chapuis sur la tension du coton, qui, suivant eux, serait bien due à l'oxydation du soufre finement divisé en acide sulfurique.

L.-J. Matos (*Chem. Ind.*, t. **21**, p. 224; 1902) a traité les tissus de coton fins par les solutions des réactifs suivants, dans les proportions où ils se trouvent dans le bain de teinture : noir Saint-Denis, chlorure de sodium, sulfate de soude, sulfite de soude, soude caustique et carbonate de soude. Le sulfite de soude seul

★

affaiblit le tissu, dans une proportion assez faible. Il trouve aussi que les agents de fixage ordinairement employés n'ont pratiquement pas d'effet sur la tension, et que celle-ci doit être attribuée aux traces d'acide qui restent dans la fibre après le fixage.

Appleyard et Deakin (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 108; 1902) montrent que le coton traité par une solution de sulfure de sodium commercial subit une tension plus grande que celui traité par le sulfure de sodium pur. La tension ne se produit pas dans une atmosphère parfaitement sèche. elle augmente avec l'humidité de l'atmosphère. Les auteurs ayant aussi étudié l'action des sulfures de fer, de cuivre et du soufre précipités sur la fibre, trouvent que la tension se produit, dans tous les cas, dans une atmosphère humide, le soufre précipité étant celui qui exerce l'influence la plus grande. Le sulfate de soude n'a aucune action.

Pilling (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 54; 1906) conclut de ses expériences que, dans tous les cas, la tension est due à la production d'acide sulfurique, provenant de l'oxydation du colorant lui-même ou du soufre d'origines diverses. G.-E. Holden (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 76, 1910) montre aussi que la tension de la fibre est due à la présence de l'acide sulfurique, et que cet acide ne provient pas du sulfure ni des polysulfures de sodium, mais de l'oxydation du colorant lui-même. L.-E. Vlies (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 79, 1910) admet que la cause de la tension de la fibre est bien l'acide sulfurique, mais que l'origine de cet acide reste toujours douteuse.

Moyens d'éviter la tension de la fibre. — Pour éviter la tension de la fibre, Green et Meyenberg (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 89, 1901) proposent de n'employer que des colorants exempts de soufre libre et d'éviter l'emploi du sulfure de sodium en teinture. Les colorants sont dissous par ébullition avec une solution concentrée de sulfite de soude, avec lequel il forme des composés solubles (probablement des sels d'acides thiosulfoniques). Ces composés sont ensuite réduits par le glucose et la soude caustique, et, après teinture, la couleur est fixée au moyen de sels métalliques.

On a aussi proposé différentes méthodes basées sur la neutralisation de l'acide formé. Casella et Cie (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 240, 1901) ont montré que la fibre du coton ne perd rien de sa force, lorsque le bain de développement est additionné d'acétate de sodium, de potassium, d'ammonium ou de magnésium. Pilling (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 61, 1906) et Pearson (*Ibid.*, p. 65, 1906) proposent d'imprégner les tissus teints avec un carbonate ou un acétate. La Chemische Fabrik Grisheim Elektron (*Brev. angl.* 11729, 1909) montre que l'acétate de sodium ne préserve pas complètement le tissu, et emploie les acides lactique ou tartrique en présence d'une certaine quantité de leurs sels alcalins. Holden et Maguire forment un tannate insoluble sur la fibre, de façon à neutraliser l'acide sulfurique au fur et à mesure qu'il se produit.

On voit par ce qui précède combien les opinions diffèrent en ce qui concerne la ou les causes de la tension du coton par les colorants sulfurés. Les auteurs se sont proposé de résoudre un certain nombre des questions discutées.

La présence du soufre libre dans les colorants sulfurés. — La présence du soufre libre dans beaucoup de colorants sulfurés a déjà été démontrée par Chapuis, Pilling et d'autres, par extraction au moyen du sulfure de carbone. Les auteurs ont trouvé que l'emploi de ce solvant conduit à des résultats discordants, car il est lentement dissocié par ébullition, avec dépôt de soufre. Lorsqu'il s'agit de petites quantités de soufre, cette dissociation constitue une cause d'erreur considérable; c'est probablement la raison des résultats discordants indiqués plus haut. L'essai de divers solvants du soufre (sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, éther, chloroforme, éther de pétrole, benzène) a montré que le plus convenable pour l'extraction et le dosage du soufre dans les colorants sulfurés était l'éther.

La proportion de soufre soluble dans l'éther, renfermée par les colorants sulfurés, est très variable; certains en contiennent 1 p. 100, d'autres 12,63 p. 100.

L'extraction complète du soufre exige une longue ébullition, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'expérience suivante:

Temps de l'extraction	P. 100 de soufre extrait
7 heures	3,708
14 —	4,664
28 —	4,524
56 —	4,990
70 —	5,050
84 —	5,086
140 —	5,206

L'extraction a été prolongée 287 heures, mais, après 140 heures d'ébullition, l'éther n'enlève plus que des traces de soufre. Un coton teint en noir sulfuré a abandonné 1,554 p. 100 de soufre par une ébullition de 35 jours.

Ces expériences montrent donc nettement que les colorants sulfurés du commerce renferment du soufre libre, extractible par l'éther, et que le coton teint avec ces colorants peut contenir jusqu'à 1,5 p. 100 de soufre. On ne peut admettre en effet que la molécule du colorant se trouve décomposée par ébullition avec l'éther.

La formation de l'acide sulfurique à partir du soufre libre. — L'activité chimique du soufre libre a déjà été signalée par un grand nombre d'auteurs: c'est ainsi que l'ébullition des bases alcalines ou alcalino-terreuses avec le soufre peut donner naissance à des sulfures et à des hyposulfites (Senderens, *Bull. Soc. chim.* (3), p. 807, 1900. *C. R.*, t. 104, pp. 58-60), et que les solutions de certains sels au minimum précipitent un sulfure par ébullition avec le soufre (Vortman et Padberg, *Berl. Ber.*, t. 22, p. 2642), etc. Les expériences des auteurs montrent que le soufre libre s'oxyde à l'air, en présence d'humidité, pour donner de l'acide sulfurique: l'eau seule ne transforme pas le soufre en acide sulfurique, comme l'a déjà montré Senderens.

Le soufre finement divisé était placé dans l'eau, avec ou sans addition d'une trace des sels métalliques (sulfate de cuivre, sulfate de fer, bichromate de potassium), qui sont employés pour la fixation des colorants sulfurés sur le coton; l'acide formé était dosé alcalimétriquement au moyen de soude N/10, et exprimé en acide sulfurique N/10; les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant:

		Temps de chauffe	SO^4H^2 N/10 formé	P. 100 de SO^4H^2 formé
		heures	cmc.	
1 gr. fleur de soufre	pur	102	1,875	0,300
+ trace	SO^4Cu	102	9,226	1,476
"	SO^4Fe	101	4,438	0,710
"	$Cr^2O^7K^2$	102	5,039	0,806
"	ClO^3K	102	6,258	1,001

Ces résultats montrent nettement l'oxydation du soufre en acide sulfurique et aussi l'importante action

catalytique de divers sels métalliques sur cette oxydation.

D'autres expériences, effectuées avec différentes formes de soufre, montrent que la proportion d'acide sulfurique formé est d'autant plus grande que le soufre est plus finement divisé. Dans ce cas encore, le sulfate de cuivre est un catalyseur beaucoup plus actif que les chromates ou les sels de fer. Cette plus grande activité du sulfate de cuivre est en accord avec cette remarque des teinturiers, suivant laquelle la tension de la fibre s'observe plus spécialement dans le cas où l'on se sert de sels de cuivre pour la fixation du colorant.

Formation d'acide sulfurique à partir des colorants sulfurés. — Lorsqu'on soumet à l'action de l'air humide un tissu de coton teint avec un noir sulfuré, on peut constater, au bout de trois heures, la réaction de l'acide sulfurique : si l'on élimine toute trace d'acide par ébullition avec l'eau, on trouve qu'il se forme de nouveau de l'acide sulfurique dans les mêmes conditions. Un gramme de tissu, teint en noir sulfuré, ayant été chauffé dans l'eau 8 heures par jour, et maintenu à la température ordinaire 16 heures par jour, pendant 40 jours, a fourni une quantité d'acide sulfurique égale à 2 cmc. 975 d'acide N/10, ce qui représente 1,457 p. 100 du poids du tissu, quantité largement suffisante pour produire la tension du coton.

Lorsque le soufre libre que renferme le tissu est d'abord éliminé par extraction à l'éther, l'oxydation du colorant sulfuré devient beaucoup plus lente. Un gramme de tissu, débarrassé du soufre et chauffé 137 heures, en 27 jours, a fourni 0 cmc. 54 d'acide sulfurique N/10, soit 0,265 p. 100 du poids du tissu. Dans le cas d'un tissu dont le soufre libre avait été extrait au moyen du tétrachlorure de carbone, la quantité d'acide sulfurique formée dans les mêmes conditions a été sensiblement la même (0 cmc. 25 d'acide sulfurique N/10 en 72 heures, et 0,26 avec le tissu extrait par l'éther).

Il est très probable que l'acide sulfurique résulte d'une décomposition lente de la matière colorante. On ne peut affirmer que les quantités d'acide trouvées représentent la quantité totale de soufre oxydé. Il se produit probablement une petite perte, par suite de l'hydrolyse de la cellulose (?).

Oxydation rapide du soufre libre. — Les expériences ci-dessus ont montré que les agents oxydants accéléraient la formation de l'acide sulfurique. On pouvait donc penser que si l'on réalisait l'oxydation rapide du soufre en présence d'une grande quantité d'eau, l'altération ultérieure de la fibre pourrait être évitée ; l'expérience n'a pas confirmé ces prévisions, le tissu s'altère toujours au bout d'un certain temps. Un gramme de coton teint en noir sulfuré a été soumis :

a) A l'ébullition avec l'eau pendant 2 heures ;

b) A l'ébullition avec une solution de 1 gramme de chlorate de potassium pendant 2 heures, puis avec l'eau pendant 2 heures ;

c) A l'ébullition avec une solution aqueuse de 1 gr. de bichromate de potassium (en solution acétique) pendant 2 heures, puis avec l'eau pendant 2 heures.

Chaque pièce était ensuite traitée comme précédemment pour le développement de l'acide, pendant une période de 210 heures, les quantités d'acide trouvées furent de : *a*) 2 centimètres cubes ; *b*) 1,982 centimètre cube ; *c*) 2,162 centimètres cubes d'acide N/10. Le remplacement du sulfure de sodium par le sulfite de soude neutre ou acide, dans le bain de teinture, ne modifie pas sensiblement la proportion d'acide formé.

Effet du traitement ultérieur du coton teint sur la production de l'acide. — Il a déjà été montré que l'oxydation du soufre est accélérée par la présence des sels métalliques employés pour la fixation des colorants sulfurés. Un gramme de coton teint en noir sulfuré, puis fixé de différentes façons, a fourni les quantités suivantes d'acide, après une chauffe de 72 heures : coton teint non fixé, 3,307 cmc. ; coton teint et fixé avec sulfate de cuivre, 12,79 cmc. ; coton teint et fixé avec sulfate ferreux, 10,030 cmc. ; coton teint et fixé avec bichromate de potassium, 5,606 cmc.; coton teint et fixé avec chlorate de potassium, 8,565 cmc. d'acide sulfurique N/10. Ces quantités deviennent plus faibles après extraction du soufre par l'éther.

Les recherches qui précèdent montrent donc que la production d'acide sulfurique à partir des noirs sulfurés du commerce, ou à partir des cotons teints avec ces noirs sulfurés, a lieu surtout à l'humidité. La formation de cet acide ne peut être évitée par élimination du soufre libre au moyen des solvants du soufre : elle devient plus rapide en présence des sels métalliques employés pour le fixage, et plus particulièrement des sels de cuivre.

P. CARRÉ.

VII. — TEINTURE

§ A. — *Procédés et formules.*

VII. — **TEINTURES (Action de la lumière sur les — ; méthode pour sa mesure)**, par M. **K. GERHARDT** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 173 ; 1910).

L'auteur a déjà montré (*R. G. M. C.*, p. 202 ; 1910) que l'altération des matières colorantes à la lumière résulte de l'action d'ions perhydroxylés OOH, qui se forment aux dépens de l'humidité et de l'oxygène, et qui donnent naissance à des peroxydes du colorant.

Ainsi que l'a déjà fait remarquer Knecht, le terme solidité à la lumière n'est donc pas très exact, et devrait être remplacé par solidité à la lumière et à l'air. Il serait intéressant d'avoir une méthode simple, adoptée de tous, pour évaluer cette solidité.

Les principaux facteurs à considérer dans l'essai de solidité des teintures à la lumière sont : l'atmosphère, la source de lumière et la nature de la fibre. Parmi les constituants de l'atmosphère, les plus importants sont l'oxygène et l'humidité ; les molécules dissociées d'oxygène sec peuvent former avec le colorant des peroxydes assez stables, qui se décomposent rapidement à l'humidité ; celle-ci exerce donc une action prépondérante sur l'altération des couleurs. On doit aussi tenir compte de l'acidité ou de l'alcalinité de l'atmosphère, qui jouent un rôle important dans l'autoxydation des colorants : les vapeurs alcalines paraissent produire une altération plus rapide que les vapeurs acides. Pour que les essais de solidité des colorants soient comparables, il est donc indispensable d'opérer dans une atmosphère exempte d'impuretés. En ce qui concerne la source de lumière, il paraîtrait naturel d'opérer à la lumière du jour, mais on sait que l'altération du colorant dépend de la longueur d'onde de la source employée ; il faudra donc choisir une source de lumière qui comprenne la plus grande étendue possible du spectre et qui permette d'opérer toujours dans les mêmes conditions. L'auteur propose à cet effet la lampe Uviol. La nature de la fibre présente également une certaine importance ; on sait que le coton réagit plus facilement que la laine et la soie avec les ions $\overset{+}{O}H$, il facilitera la production des ions perhydroxylés, c'est-à-dire la décomposition du colorant. C'est en tenant compte de toutes ces considérations, et pour éviter les causes d'erreur qui en dé-

coulent, que l'auteur applique la méthode suivante pour apprécier la solidité des colorants.

Comme la comparaison d'une teinture quelconque avec un échantillon type est assez difficile et constitue une question d'appréciation personnelle, il est préférable de rapporter les colorations à une échelle arbitraire de gris, qui servira de termes de comparaisons entre les teintes altérées et non altérées. L'échantillon est photographié sur plaque orthochromatique, avec un filtre du ton de la couleur. Les rayons réfléchis par les portions non altérées passent seules à travers le filtre et agissent sur la plaque qui est développée, toujours de même façon. La différence entre la photographie de la partie altérée et de la partie non altérée permet d'apprécier la solidité de la teinture à la lumière. Les observations sont rapportées à une échelle type, qui comprend 6 à 10 graduations, et qui permet de donner des indications plus précises que les termes ordinaires : solide, assez solide, peu solide, etc.

Les essais effectués avec le bleu dianile et l'indigo sont résumés dans le tableau suivant :

NOM DU colorant	FIBRE	MODE DE teinture	TEMPS D'EXPOSITION à la lumière	TEINTE DE LA partie exposée	DEGRÉ D'ALTÉRATION
Bleu dianile (Maker)	Coton mercerisé	5 % NaCl 1 % Colorant 1,5 heure d'ébullition	100 heures	Bleu noir	5
Indigo (Maker)	Laine	2 % colorant	100 heures	Plus clair, mais ton identique	1

VII. — **TEINTURE ROUGE TURC**, par M. **FRIEDRICH KORNFELD** (*Wissenschaftliches Sitzung der zweitem Hauptversammlung des Vereins der Chemikerkoloristen Frankfurt a. M.*, mai 1910).

Malgré de nombreux travaux, la façon dont sont fixés les colorants dans la teinture en rouge turc, ne paraît pas encore définitivement établie.

Lorsque l'huile de ricin est traitée par l'acide sulfurique, elle est décomposée en glycérine et acide ricinoléique ; par la suite, l'acide ricinoléique se trouve fixé sur la fibre sous la forme d'un sel alcalin ou autre ; si on lave, la glycérine et l'acide sulfurique sont éliminés ; si on ne lave pas, ces substances restent sur le tissu mais n'influencent en rien les réactions suivantes.

L'acide ricinoléique répond à la constitution d'un acide oxy-oléique

$$CH^3(CH^2)^5 CHOH.CH^2CH : CH.(CH^2)^7CO^2H$$

qui, lorsqu'il est traité à la manière ordinaire par une solution fortement alcaline, puis maintenu longtemps à chaud dans une atmosphère humide, se transforme en un acide dioxystéarique de formule :

$$CH^3(CH^2)^5 CHOH.CH^2 CHOH.CH^2(CH^2)^7 CO^2H$$

Ces réactions sont analogues à celles des huiles tournantes, pour lesquelles l'acide oléique se trouve oxydé en un acide dioxystéarique.

Quand la fibre est ensuite mordancée au moyen d'un sel d'alumine, il se forme un sel d'alumine de l'acide ricinoléique

$$(CHOH.C^{16}H^{31}CO^2)^6Al^2$$

ou bien de l'acide dioxystéarique

$$(CHOH.CHOH.C^{15}H^{31}CO^2)^6Al^2$$

Ces sels peuvent former, avec le sel de calcium de l'alizarine, des combinaisons doubles de formules :

$$(CHOH.C^{16}H^{31}CO^2)^6Al^2\ C^{14}H^6O^4Ca$$

et $$(CHOH.CHOH.C^{15}H^{31}CO^2)^6Al^2\ C^{14}H^6O^4Ca$$

Mais ces combinaisons doubles ne sont pas absolument semblables à la laque qui se produit dans la teinture en rouge turc ; elles prennent l'aspect de cette laque lorsqu'on les soumet un temps assez long à l'action de la vapeur d'eau sous une pression d'au moins une atmosphère, c'est-à-dire à une température de 110° environ. L'auteur pense que ce changement de propriétés résulte de la formation d'un anhydride aux dépens des groupements alcooliques des acides ricinoléique ou dioxystéarique.

Les compositions des sels doubles deviendraient alors

$$\left[O \begin{matrix} CH.C^{16}H^{31}.CO^2 \\ CH.C^{16}H^{31}.CO^2 \end{matrix}\right]^3 Al^2.C^{14}H^6O^4Ca$$

et

$$\left[O \begin{matrix} CH.CHOH.C^{15}H^{31}.CO^2 \\ CH.CHOH.C^{15}H^{31}.CO^2 \end{matrix}\right]^3 Al^2.C^{14}H^6O^4Ca$$

et ce seraient ces combinaisons qui constitueraient la laque se formant dans la teinture en rouge turc. Il est à remarquer que la stabilité de la deuxième de ces combinaisons, qui est saturée, est beaucoup plus grande que la stabilité de la première qui n'est pas saturée. Aussi est-il avantageux de conduire l'opération de façon à réaliser l'oxydation complète de l'acide ricinoléique.

La théorie précédente est confirmée par ce fait, qu'il est impossible, en l'absence d'acides gras, de former des combinaisons utilisables de l'alizarine avec l'alumine et la chaux ; et aussi par ce fait que l'action de la vapeur d'eau augmente la solidité des laques dans lesquelles entrent des combinaisons de colorants avec des acides gras à poids moléculaire élevé.

L'auteur a en outre observé que la solidité des laques à base d'alumine est plus grande lorsqu'on précipite en même temps sur la fibre une certaine quantité de sulfate de soude, ce qui confirme la façon de voir d'Erban sur l'utilité du sulfate de soude pour empêcher la dissociation des sels d'alumine.

P. CARRÉ.

VII. — **LA TEINTURE DU VELOURS AU MOYEN DES COLORANTS ARTIFICIELS**, par M. **ÉM. FRANKL** (*Farb. Zeit.*, t. **21**, p. 196 ; 1910).

On sait que la teinture du velours présente, en raison de la texture spéciale de ce tissu, d'assez grandes difficultés. Cette teinture peut cependant se faire convenablement lorsqu'on a soin d'observer certaines précautions. Il faut surtout que l'ébullition du bain ne soit pas trop violente, sous peine de désagréger le

tissu; une forte ébullition aurait en outre l'inconvénient de produire une mousse, qui laisse des taches sur le velours. L'introduction de la vapeur d'eau doit être très régulière, et doit se faire sous une tension qui ne dépasse pas 3 atmosphères. De plus, la teinture doit se faire dans des cuves en bois. Le colorant doit s'ajouter en deux fois; on chauffe le bain à 50°, et on le porte lentement à l'ébullition, on cuit une heure à une heure et demie suivant la teinte à obtenir; on enlève la substance à teindre, on la refroidit et on la traite par la seconde moitié du colorant.

Lorsque la nuance obtenue est trop jaune ou trop rouge, on peut la foncer avec les bleus noirs d'anthracène BF, C ou FB; si au contraire la nuance est trop foncée, on la rectifie avec le jaune d'anthracène BN, les bruns d'anthracène au chrome SWN, EB et ER.

L'auteur a obtenu de bonnes teintures du velours avec les colorants suivants : *bleus noir d'anthracène BF et C, bleu d'anthracène au chrome G, bleu noir d'alizarine, rouge d'anthracène au chrome G, jaune d'anthracène C, brun d'anthracène au chrome SWC, jaune mordant O, grenat acide d'alizarine R.* Les colorants doivent s'employer de préférence au bouillon chromé. La teinture au moyen des *cyanols d'alizarine EF* et *B*, du *violet cyanol d'alizarine* et du *bleu direct d'alizarine*, combinés avec la *fluorcine L*, le *chromotrope 2 R*, le *jaune acide vrai TL*, la *lanafuchsine brillante SL*, l'*orangé* et le *bleu noir naphtol*, permet d'obtenir facilement tous les tons mode jusqu'à olive. Voici un certain nombre de recettes pour la teinture d'objets usuels.

Noir pour chapeaux d'homme.

20-25 p. 100 de noir au chrome B (Cassella).
2-3 p. 100 de jaune mordant O (Hochst).
1,75-2,75 p. 100 de brun acide d'anthracène R (Cassella).

Le bain de teinture est préparé avec 5 p. 100 de sel de Glauber, on y plonge les chapeaux à la température de 50°; on porte un quart d'heure après à l'ébullition et on épuise le bain en 30-40 minutes par addition de 3 à 4 p. 100 d'acide sulfurique, on chrome en bain neuf, avec la quantité correspondante de chromate alcalin et environ 2 p. 100 d'acide chlorhydrique, une demi-heure à l'ébullition faible. Les chapeaux sont ensuite brillantés dans une solution d'alun à 5 p. 100.

Noir pour chapeaux de dames.

25-30 p. 100 de noir naphtylamine 4 B (Cassella).
2,5 p. 100 de jaune mordant O (Höchst).

La teinture se fait, comme la précédente, sans sel de Glauber; on ne traite pas au bichromate, car la solidité à la lumière présente moins d'importance dans le cas des objets pour dame.

Recettes pour nuances colorées :

Gris clair.

0,35 p. 100 de cyanol alizarine EF.
0,14 p. 100 de jaune mordant O (Höchst).
0,20 p. 100 de lanafuchsine SG (Cassella).

Réséda.

1,3 p. 100 de cyanol alizarine EF (Cassella).
1,36 p. 100 de jaune mordant O (Höchst).
0,28 p. 100 de lanafuchsine SG (Cassella).

Vert Steyrer.

6 p. 100 de vert d'anthracène au chrome B (Cassella).
2 p. 100 de jaune mordant O (Höchst).
2 p. 100 de noir d'alizarine B (Bayer).
3 p. 100 de chromate alcalin.

Jaune olive.

6 p. 100 de jaune d'anthracène BN (Cassella).
2,25 p. 100 de bleu d'anthracène C (Cassella).
0,75 p. 100 de rouge d'anthracène au chrome A (Cassella).
3 p. 100 de chromate alcalin.

Brun.

4,5 p. 100 de brun d'anthracène acide B (Cassella).
2 p. 100 de bleu d'anthracène C (Cassella).
1,2 p. 100 de noir bleu d'anthracène B (Cassella).
3 p. 100 de chromate alcalin.

Dans la teinture avec les couleurs d'anthracène au chrome, en outre du chromate alcalin le bain est additionné de 2 à 3 p. 100 de sulfate de magnésie. On chauffe le bain à 70°; on y plonge le tissu une demi-heure à cette température, puis on porte à l'ébullition pendant une heure à deux. On ajoute encore 2 à 5 p. 100 d'acide acétique pour l'épuisement du bain.

Pour nuancer les teintures d'anthracène au chrome, les colorants, comme le *brun d'anthracène au chrome 3 G*, le *jaune d'anthracène C*, le *brun acide d'anthracène R*, le *brun d'anthracène au chrome EB*, le *bleu d'anthracène XR*, le *noir bleu d'anthracène O*, le *vert d'anthracène au chrome B* et le *violet d'anthracène au chrome B*, peuvent être remplacés par les colorants suivants : *violet formyle S4B, tétracyanol A, rouge foulon B, bleu brillant foulon* (Cassella), *noir bleu d'alizarine* (Bayer), *jaune mordant O*, et *grenat d'alizarine acide R* (Höchst). Les couleurs d'anthracène ont l'avantage de pouvoir se combiner avec un grand nombre de colorants; tous peuvent s'employer au bouillon chromé ou dans la teinture au chrome.

Les velours pour dames et enfants se teignent de préférence avec les colorants acides, comme les marques *ponceau* et *orangé*, la *lanafuchsine*, la *cochenille brillante*, le *cyanol*, le *vert acide solide*, le *jaune indien*, etc. L'auteur fait aussi remarquer que pour la teinture au chrome, en particulier avec le *brun d'anthracène au chrome EB*, il est avantageux de faire une pâte avec la moitié de la quantité d'ammoniaque, et de plonger dans l'eau bouillante.

Pour l'obtention de velours blancs, qui présente d'assez grosses difficultés, l'auteur recommande le *cyanol d'alizarine*, le *violet d'alizarine R* et le *cyanol d'alizarine EE*. L'eau dans laquelle sera plongé le velours est légèrement teintée de bleu par l'un de ces colorants; il faut que le bain soit bien bouilli et bien passé pour éviter les taches. Ensuite il faut sécher à une température ne dépassant pas 60°, sans quoi la teinte devient jaune.

P. CARRÉ.

VII. — **TEINTURE EN COLORANTS SULFURÉS (Nouveaux procédés pour la)**, par M. **A. SCHUMANN** *Zeit. f. Farb. Ind.*, t. **9**; 1910).

F. Kur propose de remplacer le sulfure de sodium par le xanthogénate d'amidon (B. F. 370505), comme solvant des colorants sulfurés. Ce procédé est spécialement applicable à la teinture en une seule opération, car le xanthogénate n'est pas éliminé par le lavage, et la substance imprégnée peut être abandonnée à l'oxydation lente, ou séchée en une fois.

F. Bayer et Cie obtiennent des teintures plus régulières, en diminuant la causticité du bain due à la dissociation du sulfure de sodium. A cet effet, on ajoute du bicarbonate de soude, de l'acétate d'alumine, de l'alun, du bisulfite de soude, de l'acide acétique, de l'acide

tartrique ou d'autres acides, etc., et plus spécialement des sels ammoniacaux.

L. Cassella et Cie recommandent l'addition de sels des acides phosphorique ou borique au bain de teinture pour augmenter la vitesse de fixation du colorant sur la fibre, spécialement dans la teinture à froid.

Beaucoup de teintures en colorants sulfurés ne sont pas solides au savonnage à chaud. La solidité est beaucoup améliorée si, au lieu de laver dans un bain faible de sulfure de sodium, immédiatement après teinture, les tissus sont bien rincés, abandonnés au repos pendant 12 heures, puis traités par une solution chaude de sulfure de sodium.

Dans le nuançage des colorants sulfurés au moyen de colorants basiques, on obtient des teintures dont la solidité au lavage, à la lumière et au frottement est généralement insuffisante. J.-R. Geigy et Cie ont trouvé que le chrome, laissé dans la fibre par un traitement ultérieur au bichromate, permet l'emploi des colorants basiques pour le nuançage, avec production de tons très solides.

En ce qui concerne l'emploi des colorants sulfurés pour les tissus mixtes, Meister, Lucius & Brüning ont trouvé que l'action destructive de l'alcali du bain sur la laine peut être évitée par addition de bisulfite de soude. Pratiquement le procédé rappelle la teinture en cuve, le bain étant maintenu par des additions convenables de colorant, de sulfure et de bisulfite alcalin. Il faut veiller à ce que le bain soit exactement neutre et ne rougisse pas la phénolphtaléine. En réglant convenablement la température, on peut déterminer la fixation d'une proportion plus ou moins grande de colorant sur le coton ou sur la laine.

L. Cassella et Cie recommandent, dans le même but, d'ajouter du glucose ou du tannin au bain de teinture, on obtient ainsi des teintures solides.

P. CARRÉ.

VII. — **TEINTURE (Procédé de)**, par **F. BAYER** (B. F. 395679/12227). — Le brevet principal concerne un procédé pour teindre la mi-laine, consistant à teindre en même temps la laine et le coton de la mi-laine sur bain acide avec des couleurs substantives pour coton n'ayant point de caractère basique, et, en cas de besoin, sous addition de couleurs pour laine.

Or, on a constaté qu'en teignant d'après cette méthode, sous addition de combinaisons de chrome, la laine est moins couverte qu'en opérant sans pareille addition. Il est en conséquence possible de laisser bouillir les matières mi-laine plus longtemps, sans avoir à craindre que les colorants substantifs ne quittent le coton pour monter sur la laine.

L'avantage qui découle de ce procédé est que les teintures sont plus égales et que, par combinaison de colorants substantifs appropriés avec des colorants pour mordants ou d'autres colorants pour laine solides au foulon, se teignant en un seul bain, on obtient des nuances sur mi-laine, fils vigogne, chiffons mi-laine, solides au foulon et au lavage, ce qui n'était guère possible jusqu'ici, en travaillant d'une manière aussi simple.

On teint également, d'après le susdit procédé et d'une façon notablement plus simplifiée, les marchandises en pièces se composant de chaînes coton et de trames laine renaissance de couleur foncée ; on teignait, jusqu'à présent, d'abord la laine en bain fortement acide, afin d'obtenir sur cette fibre une nuance aussi vive que possible, et on couvrait ensuite le coton à l'aide de colorants substantifs pour coton à froid.

Ex. : 1. — Bleu foncé : Garnir le bain (volume du bain par rapport au poids de la marchandise 20 : 1) avec

4 kgr.	diazo noir BHN,
0 5	noir noir direct EW extra,
0 1	benzo écarlate solide 4 BS,
1 5	bleu pour laine solide BL.
30	sulfate de soude.
1	5-3 acide acétique à 30 p. 100 et
1	bichromate de potasse.

Entrer à 70°, avec 100 kilogrammes d'étoffe mi-laine bien mouillés, pousser lentement au bouillon et faire bouillir 1 heure, 1 heure et demie.

En ajoutant encore du colorant, on n'a besoin que de détourner la vapeur et de pousser au bouillon et de faire bouillir jusqu'à ce qu'on ait obtenu la nuance voulue.

Ex. : 2. — Vert russe pour 100 kilogrammes de mi-laine :

4 kgr.	benzo olive,
0 5	noir noir direct EW extra,
2	vert au chrome à l'acide G,
1 5	bleu à l'acide brillant A,
30	sulfate de soude.
1	5-3 acide acétique à 30 p. 100.
1	bichromate de potasse,

teindre comme dans l'exemple 1.

Ex. : 3. — Noir pour 100 kilogrammes de mi-laine :

6 kgr.	noir noir direct EW extra,
2	noir sulfone à l'acide 2 B,
30	sulfate de soude,
1	5-3 acide acétique à 30 p. 100,
1	bichromate de potasse,

teindre comme dans l'exemple 1.

VII. — **CHEVEUX (Procédé et compositions pour la teinture des — et de la fourrure)**, par l'**ACT. GESELL. FÜR ANILIN FABRIK** (B. F. 413877). — On sait que les diamines aromatiques et plus spécialement la para-phénylène-diamine sont employées à la teinture des cheveux et de la fourrure en noir ; la nuance ainsi obtenue est un noir charbon ; on ne peut obtenir avec ces corps un noir charbon tirant sur le bleu et possédant un beau reflet. Pourtant, dans ce but, on a déjà combiné ces diamines avec quelques diamines spéciales, telles que, par exemple, la méta-phénylène-diamine ou la méta-toluylènediamine. Mais les nuances ainsi obtenues, quoiqu'elles soient plus belles que celles produites avec de la para-diamine seule comme base, présentent le grave inconvénient de tirer sur le rouge brun, après une exposition prolongée à l'air.

Or, on a remarqué qu'en employant un mélange d'une para-diamine appropriée, telle que la para-phénylène-diamine avec le méta-diaminoanisol ($OCH^3 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 4$) ou le méta-diminophénétol ($OC^2H^5 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 4$) en combinaison avec un agent oxydant convenable, on peut produire des nuances noir bleuâtre brillantes, qui sont très stables et ne changent pas à l'air ni à la lumière.

On obtient, en outre, un résultat analogue, si l'on se sert de la para-toluylènediamine, de la chloro-para-phénylènediamine ou de la méthoxy-para-phénylènediamine en mélange avec le méta-diaminoanisol ou le méta-diaminophénétol nommé ci-dessus en présence d'un agent oxydant.

De plus, le nouveau procédé peut être également appliqué à la teinture des cheveux ou de la fourrure mordancés à bases métalliques.

Ex. : 1. — 3 parties de para-phénylènediamine et 2 parties de méta-diamininoanisol ($OCH^3 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 4$) ou de méta-diaminophénétol ($OC^2H^5 : AzH^2 : AzH^2 = 1 : 2 : 4$) sont dissoutes dans 500 parties d'eau,

qu'on porte à l'ébullition ; la dissolution étant complète, on y ajoute 400 parties d'eau froide et ensuite 100 parties d'eau oxygénée (à teneur de 3 p. 100 de H^2O^2). Dans le bain de teinture ainsi préparé et refroidi à 30-35°C., on immerge les peaux lavées soigneusement au savon et au carbonate de soude, et on les agite de temps en temps. La durée de la teinture doit être de 6 à 12 heures et dépend de la nature spéciale de la peau à teindre. On obtient ainsi un bleu noir très intense, très solide.

Ex. : 2. — En appliquant la présente invention à la teinture avec mordançage préalable, on se sert, par exemple, comme mordant d'acétate de fer en solution concentrée « bouillon noir », et on opère comme suit :

Le bain à mordancer est préparé en dissolvant de l'acétate de fer (« bouillon noir ») dans de l'eau, de telle sorte que la solution contienne 26 grammes de ce produit par litre. La peau est immergée dans ce bain et agitée pendant quelque temps ; on la laisse séjourner dans ce bain pendant la nuit et on la lave ensuite soigneusement à l'eau froide.

La teinture s'opère ensuite dans un bain contenant par litre 4,2 parties de para-phénylènediamine, 2,8 parties de méta-diaminoanisol ou de méta-diaminophénétol et 140 parties d'eau oxygénée (3 p. 100 de H^2O^2); la peau est agitée dans ce bain pendant environ 12 heures. Ensuite on lave et on sèche de la manière habituelle.

On obtient ainsi une nuance noir noir, qui tire également sur le bleu.

VII. — **TEINTURE VERTE SUR FIBRES**, par la **FARB. F. v. F. BAYER** (B. F. 415047). — Pour 100 kilogrammes de coton, garnir le bain de teinture (1.000 litres d'eau) avec :

2 kilogrammes de carbonate de sodium anhydre ;

30 kilogrammes de sulfate de soude et

6 kilogrammes du colorant : benzidine (acide 1.8-aminonaphtol-3.6-disulfonique phénol).

Entrer avec le coton, le bain étant chauffé lentement à la température de bouillon. Faire bouillir pendant une demi-heure. On développe ensuite avec de la para ou méta-nitraniline diazotée, étendre encore quelque temps et rincer. On obtient ainsi un vert nourri, qui livre un blanc très pur par rongeage à l'hydrosulfite.

Le colorant peut de même être imprimé sur la fibre et développé aux nitranilines diazotées.

D'autres des couleurs citées peuvent être employées, telles que les couleurs dérivant de la tolidine ou du crésol, de l'acide salicylique ou leurs dérivés, etc.

VII. — **MI-LAINE** (**Teinture des filés et des tissus en** —), par MM. **M. BECKE** et **A. BEIL** (B. F. 415284). — Les deux principales méthodes de teinture de mi-laine sont :

1° L'ancienne méthode dite « en trois bains », qui consiste à teindre la laine aux colorants acides, à mordancer ensuite le coton au moyen de substances astringentes et de sels métalliques, et finalement à teindre aux colorants basiques ;

2° La méthode « en bain unique » aux colorants directs.

L'ancienne méthode présente, comme on le sait, l'inconvénient d'être compliquée et de donner des teintures peu solides au frottement, tandis que la méthode « en bain unique » donne peu de main à la marchandise, tout en produisant une teinture jaspée sur l'endroit laine de beaucoup de tissus. En outre, il est très difficile de teindre exactement à l'échantillon, à cause de l'affinité beaucoup plus grande de la laine, inconvénient qui se présente tant pour unis que pour teintures contrastantes.

Les inconvénients indiqués plus haut sont évités par le nouveau procédé, qui consiste à teindre la laine et en l'imprégnant simultanément avec une substance astringente et un sel métallique, de façon à diminuer ou anéantir son affinité pour les colorants employés pour la teinture subséquente du coton d'après le procédé décrit dans le brevet français n° 305233.

On procède comme suit : On teint en premier lieu le filé ou tissu mi-laine dans la nuance désirée pour la laine au moyen de colorants tirant en bain acide bouillant. Dans ce bain on introduit du tanin, ou une autre substance tannante, puis on ajoute du tartre émétique ou un autre sel métallique, pour fixer ainsi la surface tannante. En second lieu, on teint le coton aux colorants directs pour coton dans un bain chaud en présence de sulfate de soude ou de sel marin. Par ce procédé on peut teindre le coton en n'importe quelle nuance, sans altérer la teinture de la laine, ce qui n'est pas possible par les procédés actuels. Par conséquent, la nouvelle méthode peut être appliquée tant pour teindre les filés et tissus de mi-laine en nuances unies, que pour obtenir des effets à deux couleurs. Au lieu d'ajouter le sel métallique, employé pour fixer le tanin, au premier bain, on peut l'appliquer dans un bain distinct ou l'ajouter au bain de teinture des colorants pour coton.

Une méthode particulière du procédé consiste à teindre des tissus de mi-laine contenant, en outre de la laine (ou laine renaissance) et du coton, de la laine teinte préalablement et traitée d'après le procédé décrit dans ledit brevet français. Dans ce cas on obtient des effets multicolores dans les tissus mi-laine.

Les exemples suivants servent à illustrer la manière d'opérer :

Exemple I. — On teint un tissu, dont la chaîne est en filé de laine peignée et la trame en filé de coton, pendant une heure dans un bain bouillant contenant 2 p. 100 de l'acide sulfurique, 2 p. 100 de coccine nouvelle, 0,20 p. 100 de sulfate de soude et 5 p. 100 de tanin; on ajoute 3 p. 100 de tartre émétique et on teint encore pendant une demi-heure. Ensuite on passe sur un second bain garni de 50 p. 100 de sulfate de soude, de 2,5 p. 100 de bleu dianile G et 1 p. 100 de tartre émétique. On teint pendant environ une heure à 60° C., on rince, on essore, on sèche et on apprête. On obtient ainsi un tissu dont la laine est teinte en écarlate pur et vif, le coton en bleu pur.

VIII. — IMPRESSION

VIII. — **TISSUS DE COTON TEINTS ET APPRÊTÉS** (**Quelques remarques relatives à l'action de la lumière sur les**), par M. **P. G. Jones** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **28**, p. 147; 1910).

Lorsqu'on compare les solidités à la lumière d'une teinture de laboratoire et d'une teinture technique finie et apprêtée, on constate en général que la teinture de laboratoire est plus solide. Cette teinture ne différant de la seconde que par l'absence d'un apprêt, on doit en conclure que ce dernier favorise l'altération de la matière colorante. L'auteur s'est proposé d'étudier l'influence de quelques substances employées comme apprêts sur la solidité des matières colorantes. A cet effet, les teintures effectuées ont été divisées en plusieurs portions, l'une étant exposée à la lumière sans avoir reçu d'apprêt, une autre étant exposée à la lumière après traitement par l'huile d'alizarine, une troisième après traitement par l'huile soluble (huile de castor saponifiée), une quatrième par la même huile

soluble dont les acides gras avaient été neutralisés, et une cinquième par le savon monopole ; la concentration de ces substances était calculée de façon à ce qu'elles renferment la même quantité d'acides gras. Les expériences effectuées avec des huiles d'alizarine d'origines diverses ont donné des résultats identiques. Les couleurs examinées, choisies dans toutes les classes, ont été rangées en un certain nombre de groupes d'après la façon dont elles sont altérées par la lumière en présence de l'apprêt.

Groupe I. — Ce groupe est le plus abondant : il comprend 55 p. 100 du nombre total des colorants examinés : ce sont ceux dont la solidité à la lumière est diminuée par le traitement d'apprêt. La moitié de ces colorants est affectée de même façon, quel que soit l'apprêt employé ; l'altération de l'autre moitié diffère avec l'apprêt. Parmi les colorants de ce groupe, on trouve des colorants directs, des azoïques, des colorants sulfurés, des colorants basiques, des colorants pour cuve, par exemple : le *violet oxamine*, le *jaune immédiat 2 G*, le *bleu benzo solide BN*, le *bleu brillant solide 3 BX*.

Groupe II. — Ce groupe, qui comprend 30 p. 100 des colorants examinés, se compose des colorants sur lesquels l'apprêt n'exerce pratiquement aucune influence, bien que dans certains cas l'exposition à la lumière fût maintenue plus de sept semaines sous un ciel d'Italie. On y trouve des représentants de toutes les classes de colorants, à l'exception des colorants sulfurés, les plus nombreux sont les colorants pour cuve ; par exemple, l'*héliotrope méthylène O*, le *rouge algol R extra*, le *jaune diamine solide B*, le *bleu benzo brillant 6 B*.

Groupe III. — Ce groupe comprend 13 p. 100 des colorants ; la solidité de ces derniers à la lumière se trouve moins diminuée par l'huile d'alizarine que par les autres huiles solubles. On y trouve surtout des colorants pour cuve et des colorants sulfurés, comme le *bleu benzo solide G*, la *rhodamine B*.

Groupe IV. — Il comprend 8 p. 100 de colorants, pour lesquels les teintures sont plus solides avec les huiles solubles qu'avec l'huile d'alizarine. Le défaut que possèdent beaucoup de colorants basiques de devenir plus foncés à la lumière, est largement atténué par ce genre d'apprêt. Il est également intéressant de noter l'influence de cet apprêt sur les teintures qui sont ultérieurement traitées au sulfate de cuivre. On sait d'ailleurs que c'est là une méthode souvent employée pour augmenter leur solidité à la lumière. C'est ainsi que le bleu benzo brillant 6 B, qui, après le traitement au sulfate de cuivre, est devenu plus vert, recouvre sa teinte primitive par l'apprêt, qui paraît dissoudre la laque de cuivre.

Groupe V. — On y rencontre 22 p. 100 des colorants. L'huile d'alizarine se montre ici la moins avantageuse ; elle ne produit pas une altération de la teinte à la lumière, mais les tons deviennent plus sombres ou plus clairs. C'est le cas du *noir katiguène T extra conc.*, du *violet oxamine*, de l'*écarlate diazo brillant 3 B extra*.

Groupe VI. — Il comprend 17 p. 100 des colorants, pour lesquels l'huile soluble est un apprêt très défectueux. Non seulement un grand nombre de ces colorants sont altérés avant même d'être exposés à la lumière, mais c'est sur eux que l'apprêt exerce l'influence la plus désavantageuse. C'est le cas du *bleu brillant solide 4 G*, du *vert sulfuré G extra*, du *vert foncé leucol B*. On ne trouve pas de colorants pour cuve dans ce groupe.

Groupe VII. — On a répété dans ce groupe les expériences du groupe précédent, en neutralisant l'huile soluble par un acide gras. Contrairement aux prévisions, les résultats obtenus furent exactement les mêmes qu'avec une huile alcaline, avec une faible différence dans le degré de l'altération. Dans un cas seulement, avec le *vert benzo FF*, l'influence de cette huile neutralisée fut la même que celle de l'huile neutre d'alizarine.

Groupe VIII. — Ce groupe renferme seulement 9 p. 100 des colorants étudiés ; mais il offre un intérêt spécial, en ce que, contrairement aux groupes précédents, il comprend les colorants dont la solidité à la lumière est augmentée par l'apprêt, quelle que soit l'huile employée. A l'exception de l'un d'entre eux, ces colorants sont des colorants directs, comme l'*écarlate diamine B*, le *vert diamine B*, l'*héliotrope benzo solide 2 RL*, la *géranine brillante B*, le *vert benzo C*.

L'auteur signale encore quelques colorants dont les solidités à la lumière, différentes en présence ou en l'absence d'apprêt, pourraient être le sujet d'opinions contraires. Ainsi, l'*écarlate algol G*, le *rouge algol 5 G*, sans apprêt, ne sont pas altérés par une exposition de sept semaines à la lumière, mais l'*écarlate algol G* se trouve altéré, en présence d'apprêt, au bout du même temps, tandis que le *rouge algol 5 G* est aussi solide en présence d'apprêt. Le *jaune immédiat 2 G* et le *jaune thiazol 3 G* présentent sensiblement la même solidité à la lumière en l'absence d'apprêt, tandis qu'en présence d'apprêt le jaune thiazol est beaucoup plus fugace. Des différences analogues se rencontrent dans le cas des jaunes algols R et 3 G, le premier est beaucoup plus solide à la lumière que le second, en l'absence d'apprêt, tandis que c'est le contraire pour les teintures apprêtées.

On admet généralement que l'altération des colorants à la lumière est le résultat d'une oxydation. L'auteur pense que, dans le cas où le tissu est apprêté avec l'une des huiles mentionnées, l'altération est due à une réduction : s'il en est bien ainsi, il semblerait que cette altération puisse être évitée par l'addition d'un oxydant à l'huile employée ; l'expérience n'a pas justifié ces prévisions.

La dextrine étant aussi fréquemment employée comme apprêt, il était intéressant de rechercher son influence sur la solidité des colorants. L'emploi d'huile d'alizarine additionnée de dextrine a montré que celle-ci est sans influence sur la solidité à la lumière de la moitié des colorants ; elle augmente la solidité d'un tiers d'entre eux environ, comme l'*orangé benzo solide S* et l'*écarlate benzo solide LBS* ; d'autres colorants, comme le *bleu benzo solide BN*, deviennent plus foncés. Il est extrêmement intéressant de remarquer que le nombre des colorants rendus plus fugaces par un apprêt, avec l'une des huiles employées, devient beaucoup plus petit (6 p. 100) par l'addition de dextrine : il semble donc que la dextrine corrige le mauvais effet de l'huile apprêt. Un cas intéressant à ce point de vue est celui du *bleu brillant solide LG*, qui est très solide à la lumière, mais qui devient fugace par traitement à l'huile alcaline ; par contre, une teinture apprêtée avec la même huile alcaline additionnée de dextrine ne s'altère plus sensiblement par exposition à la lumière.

P. CARRÉ.

IX. — APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

IX. — **CELLULOSE ACÉTYLÉE Emploi de la — pour l'obtention des couches brillantes mates ou décorées**, par M. **EICHENGRÜN** (B. F. 413901). — L'obtention de couches en cellulose acéty-

lée avec une surface unie sur des couches de fibres, tissus, cuir, etc., n'a pas pu être réalisée jusqu'à présent d'une manière industrielle, parce que les dissolutions de cellulose acétylée, en particulier celles obtenues par des additions les rendant plastiques ou molles, sèchent en présentant une surface non unie, et au contraire épousent la structure des fibres de la matière, ou bien, pour les tissus à larges mailles, s'entoncent complètement dans ceux-ci.

La fabrication d'un revêtement uni peut être obtenue, il est vrai, en préparant tout d'abord des feuilles de cellulose acétylée et en collant ensuite celles-ci sur les matières que l'on humidifie au préalable avec un dissolvant. Toutefois, dans ce cas, on se heurte à cet inconvénient que la feuille s'amollit de trop dès le moindre excès de dissolvant et perd sa surface unie, et qu'aussi les feuilles ne peuvent être fabriquées et utilisables qu'en une certaine épaisseur. C'est pourquoi les revêtements en cellulose acétylée sont trop lourds et trop chers, sans compter que l'on ne peut ainsi travailler que des surfaces relativement petites.

L'auteur a trouvé que l'on peut écarter cette difficulté de fabrication et ses défauts, si l'on met en contact avec la matière à recouvrir, les couches de cellulose acétylée par l'intermédiaire d'un support convenable qui empêche la modification de sa surface extérieure. Dans ce but, les dissolutions de cellulose acétylée sont appliquées sur des supports unis et flexibles ou non, dont elles se séparent facilement d'elles-mêmes sans difficulté après séchage, sous forme de feuilles minces, ces supports étant par exemple des feuilles d'étain, de papier métallique, toile cirée, feuilles de caoutchouc, cuir verni, etc. Ces couches de cellulose sont placées sur ces supports et sont alors directement amenées au contact après avoir été versées ou après leur séchage, de préférence sous une certaine pression, avec la matière à recouvrir, cette dernière étant éventuellement humidifiée par un dissolvant ou réchauffée. Comme, de cette manière (par exemple sur un support en papier métallique), l'on peut préparer des couches de cellulose acétylée d'une longueur illimitée et d'une très faible épaisseur, on est en mesure, à l'aide de celles-ci, de recouvrir mécaniquement et facilement des bandes de matière de très grande longueur également en faisant passer simultanément la bande de papier portant la couche de cellulose acétylée et la bande de matière à recouvrir entre une paire de cylindres, et en humidifiant ou en réchauffant la bande de matière, la couche d'acétate s'unissant à la bande de matière et se détachant d'elle-même de la bande de papier par suite du séchage pendant son déroulement. Selon que la surface employée comme support des solutions d'acétate est brillante, mate ou décorée avec des dessins, la surface de la couche d'acétate sera également brillante, mate ou décorée, soit qu'elle se sépare sous forme de feuille, soit qu'elle soit appliquée sur une bande de matière. L'on peut, suivant les conditions, procéder aussi de la manière suivante, savoir en se servant non seulement comme support, mais également comme transport, d'une matière du même genre, en empêchant l'adhérence de la couche d'acétate sèche sur le transport par une préparation préalable correspondante.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 11 OCTOBRE 1910[1]

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ A. — *Minéraux.*

Procédé continu pour la préparation de l'eau oxygénée [*A. de Hemptinne*] (B. F. 415361, du 28 avril au 24 septembre 1910).

On fait agir l'effluve électrique, sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ce dernier en excès pour éviter les explosions.

Procédé de fabrication de protoxyde d'azote N^2O et d'oxyde d'azote (NO) [*R. Pictet*] (B. F. 415594, du 19 avril au 29 septembre 1910).

On provoque la formation de N^2O en provoquant un abaissement de température fort et rapide dans une flamme alimentée d'oxygène et d'azote, et cela à un endroit déterminé expérimentalement.

Procédé de dépotassage par les fluo-sels insolubles [*L. Rivière*] (B. F. 413677, du 8 décembre au 9-16 août 1910).

Procédé de fabrication d'acide phosphorique techniquement et chimiquement pur [*M. Dittmar*] (B. F. 414521, du 6 avril au 5 septembre 1910).

Procédé pour la fabrication de composés métalliques azotés du silicium au moyen de siliciures [*A. Kalke*] (B. F. 414626, du 5 mars au 7 septembre 1910).

(1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres coupons internationaux.

Perfectionnement dans la fabrication de chlorure d'ammonium d'après le sulfate d'ammonium et le sel ordinaire [*A. Freeth et E. Cocksedg*] (B. F. 414682, du 9 avril au 8 septembre 1910).

Procédé de préparation de l'oxy-chlorure cuivreux en poudre destiné au traitement des maladies cryptogamiques des végétaux [*A. Cousin et A. Buisine*] (B. F. 414344, du 16 juin 1909 au 31 août 1910).

§ B. — *Organiques.*

Dissolvants alcalins entièrement solubles dans l'eau, à base d'hydrocarbures chlorés de la série de l'éthane et de l'éthylène et leur procédé de fabrication [*Nauton frères, de Marsal et F. Tesse*] (B. F. 413572, du 29 mai au 12 août 1910).

Procédé de production de nouvelles combinaisons de mercure [*F. Bayer*] (B. F. 414563, du 7 avril au 6 septembre 1910).

Traitement des oxy-mercure-carboxyliques ou leurs anhydrides par des acides amino-carboxyliques.

Procédé pour la production de la tétraméthylène-diamine [*F. Bayer*] (B. F. 414461, du 4 avril au 3 septembre 1910).

Procédé pour extraire l'indol des produits tels que les huiles s'obtenant par distillation du goudron de houille. [*Gesellschaft für Teerverwertung*] (B. F. 415156, du 23 avril au 20 sept. 1910).

Procédé de production de diphénylène dioxyde [*F. Bayer*] (B. F. 415774, du 10 mai-4 octobre 1910).

Le sel de potassium ou de sodium de l'o-chlorophénol est chauffé à 220° C. et distillé ensuite dans le vide. P. F. 118°-119° C.

Procédé de fabrication de chlorure de β-anthraquinonyle carbonyle pur. [*Meister*] (B. F. 415789, du 10 mai au 4 octobre 1910).

On fait agir le phosgène, à 120° C., sur la β-aminoanthraquinone en présence d'un dissolvant ou agent de suspension, jusqu'à ce que le chlorhydrate de β-aminoanthraquinone, qui se forme en premier, ait disparu de la masse de réaction.

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ A. — *Minérales.*

Nouveaux pigments à base de calcium cyanamide ou autres sels de cyanamide [*R. Fulloni*] (B. F. 415543, du 4 mars au 28 septembre 1910).

On dissout, dans 750 p. d'eau, 350 p. sulfate de cuivre et ajoute 1.000 p. calcium cyanamide. On remue 2 heures à 50-60° C. Le produit, après 24 heures de repos, est mis à sécher, puis réduit en poudre pour être incorporé à l'huile.

§ B. — *Organiques artificielles.*

AZOÏQUES. — **Procédé de fabrication de colorants monoazoïques jaunes insolubles dans l'eau** [*Meister, Lucius & Brüning*] (B. F. 415017, du 6 avril au 16 septembre 1910).

Combinaison de l'anilide acéto-acétique avec les diazoïques des mono et di-nitramines de la série du benzène ou du naphtalène.

Les colorants ont une nuance pure et sont solides à la lumière, à l'huile et à l'eau.

Le colorant : diazo *p*-nitraniline + anilide acéto-acétique est jaune ; avec l'*o*-nitraniline, on obtient un jaune citron pur.

Procédé de production de nouveaux colorants disazoïques pour coton [*Act. Gesell.*] (B. F. 415286, du 8 juillet au 22 septembre 1910).

Les colorants formés avec les diazos des *4*-nitro-*1*-naphtylamino-*6* ou 7-sulfonique et les dérivés benzéniques ayant un groupe NH^2 libre, teignent le coton directement ; les teintures sont diazotables sur la fibre et, avec le β-naphtol, fournissent des bleus très clairs solides à la lumière et au lavage.

Ex. : Le colorant : *4*-nitro-*1*-amino-naphtalène-*6*-sulfo + *m*-méthyl-amino-*p*-crésol + 2-naphtol-*7*-sulfo est un bleu clair.

Procédé pour la fabrication de colorants diazoïques jaunes [*Chem. fab. Griesheim Elektron*] (B. F. 415632, du 4 mai au 30 septembre 1910).

Combinaison des tétrazo des *m*-tolidine ou *m*-dichlorobenzidine avec 2 molécules *1* sulfo-phényl, *3* méthyl. 5-pyrazolon. Les colorants fournis teignent la laine en nuance jaune solide au foulon et ne dégorgeant pas. On peut aussi employer 1 seule mol. pyrazolone et 1 mol. d'un *o*-oxy-carboxylique.

Procédé de production de nouveaux colorants azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 415662, du 6 mai au 1er octobre 1910).

Colorants du genre :

Tolidine { Salicylique.
Aniline disulfo-azo *1. 8* amino-naphtol. *4.* sulfo.

Le colorant teint en vert le coton ou la mi-laine.

Procédé de production de colorants monoazoïques à mordant au chrome [*Act. Gesell. für Anilin*] (B. F. 414701, du 24 juin 1909 au 9 septembre 1910).

Le colorant :

2-5 dichloraniline *4*-sulfo + salicylique teint la laine sur mordant de chrome en nuance orangée solide.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques et les produits qui en résultent. [*F. Bayer*] (1re add. 12465, du 12 avril au 23 septembre 1910, au B. F. 414294).

Remplacement des pyrazolones par l'2-méthylindol ou ses dérivés.

Ex. : *m*-aminobenzène sulfanilide + Pr^2 méthylindol sulfo (B. F. 321521).

Le colorant teint la laine en jaune vif sur bain acide.

Matières colorantes noires et procédé pour leur production. [*F. Bayer*] (2e add. 12570, du 3 mai au 11 octobre 1910, au B. F. 405928).

Remplacement des éthers aryliques ou alcoyliques du *5*-nitro-*2*-aminophénol, indiqués dans le brevet principal (voir *R. G. M. C.*, 1910, p. 92), par leurs acides sulfoniques.

Les nouveaux colorants teignent la laine en bleus foncés et bleus noirs solides au foulon.

Procédé pour la production de nouveaux colorants monoazoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (1re add. 12590, du 30 avril au 11 octobre 1910, au B. F. 413982).

On combine, en milieu alcalin, ou neutre, les diazoïques d'amines aromatiques sans groupe nitro ou sulfo avec le *2*-aryl ou aralkylamino *8*-naphtol *6*-sulfo ou leurs dérivés substitués en *1*.

Ex. *o*-chloraniline + *2*-phénylamine *8*-naphtol, *6*-sulfo ; le colorant teint la laine en brun rouge. Les autres colorants vont du violet au rouge et au brun.

Procédé pour la production de colorants oxyazoïques [*Chem. fab. Griesheim Elektron*] (B. F. du 12 mai au 7 octobre 1910).

Combinaison des diazoïques des sulfo- *o*-amino-phénol ou de ses homologues avec la nitro *m*-phénylène ou tolylènediamine. Le groupe nitro pousse la nuance vers le rouge brun avec reflets jaunes.

Procédé de production de nouveaux colorants azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 415986, du 14 mai au 8 octobre 1910).

Combinaison de nouveaux colorants azoïques et les produits qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 416986, du 14 mai au 8 octobre 1910).

Combinaison du diazo de l'anthranilique avec les acidylamino-naphtols ou dérivés.

La nuance des colorants va du bordeaux au violet sur laine chromée, les teintures sont très solides à la lumière.

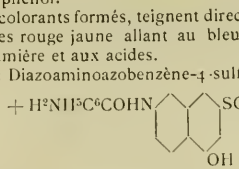
Procédé de production de matières azoïques tirant directement sur coton et les colorants qui en résultent [*F. Bayer*] (B. F. 416021, du 17 mai au 10 octobre 1910).

On diazote les couleurs du B. F. 402126 (amino-azoï-

ques du benzène ou du naphtalène, sauf ceux du péri-amino-naphtol et sulfoniques) avec les acidyle 2-amino-5-naphtol-7-sulfo, et les copule avec une amine ou un phénol.

Les colorants formés, teignent directement le coton en nuances rouge jaune allant au bleu verdâtre, solides à la lumière et aux acides.

Ex.: Diazoaminoazobenzène-4-sulfo :



Le coton est teint en écarlate.

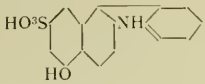
Procédé de fabrication d'une matière colorante monoazoïque noire teignant sur mordants [*Meister*] (B. F. 414884, du 29 juin au 13 septembre 1910).

Le colorant :

4-chloro-2-aminophénol + *1. 8. 5*-amino-naphtol-sulfonique teint la laine en noir solide à la lumière, au foulon, au décatissage, au potting et à l'acide.

Procédé de fabrication des matières colorantes azoïques qui renferment un dérivé carbazol [*Kalle*] (B. F. 414523, du 6 avril au 5 septembre 1910).

Par l'action de la phénylhydrazine, en présence de sulfites acides, sur le 2, 5, 7 ou le 2, 8, 6 aminonaphtol sulfonique, on obtient des dérivés carbazolés du naphtol 3-sulfonique :



qui se combinent aux diazoïques.

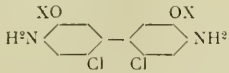
Ex. : Le dérivé carbazolé du 2-amino 5-naphtol 7-sulfo + diazo-*o*-toluidine = colorant teignant en rouge la laine, sur bain acide ou neutre, et le coton sur bain neutre ou alcalin.

LAQUES. — **Production de laques rouges** [*Badische*] (2e add. 12403, du 1er avril au 19 septembre 1910, au B. F. 297330).

Au lieu de carbonate, on emploie du spath, ou du blanc de zinc, ou du sulfate de plomb.

Procédé de préparation de colorants disazoïques [*Chem. fab. w. Oehler*] (B. F. 415967, du 13 mai au 8 octobre 1910).

Combinaison des éthers :



avec 2 mol. β-naphtol ou dérivés mono et disulfoniques.

La dichloraminidine employée est obtenu avec le benzène *1*-chloro *2*-nitro *4*-méthoxy.

Les laques formées avec ces colorants ont des nuances très claires, allant du rouge bleuâtre au bleu violet.

Procédé de fabrication d'un colorant monoazoïque [*Meister*] (B. F. 416052, du 4 avril au 11 octobre 1910).

Combinaison du :

Diazo *2-4*-dinitraniline *6* sulfo avec le 2-naphtol-*4*-carboxylique.

Les laques formées se laissent précipiter facilement et elles ont un grand pouvoir couvrant.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants rouges teignant sur cuve** [*Badische*] (5e add. 12408, du 2 avril au 19 septembre 1910, au B. F. 365920).

On condense les dérivés halogénés de la fluorénone, de ses homologues ou de ses produits de substitution ou les diphénylméthanes halogénés répondant à la formule générale : Hal. — R. CH^2 R^1 Hal. ou leurs dérivés, avec les amino-anthraquinones.

Les produits formés servent de matières premières pour d'autres colorants ou sont employés comme colorants teignant sur cuve.

Production de couleurs de la série de l'anthracène [*F. Bayer*] (3e add. 12435, du 6 avril au 19 septembre 1910, au B. F. 400653).

On remplace les amino-anthraquinones du brevet principal (voir *R. G. M. C.*, t. **13**, p. 309) par les amino-anthrimides. Ces dernières, par l'introduction du groupe benzoyle, acquièrent la propriété de teindre sur cuve.

Nouveaux produits de condensation de la série anthracénique, colorants qui en dérivent et leurs applications en teinture et en impression [*Badische*] (1re add. 12429, du 2 avril au 19 septembre 1910, au B. F. 408787).

Action des halogènes sur les colorants halogènes décrits au brevet principal (voir p. 190). Les nouveaux colorants obtenus teignent en nuances plus vives et plus rougeâtres.

Procédé pour la fabrication d'une préparation riche, sèche et soluble dans l'eau, de l'alizarine pour la teinture [*Chem. Fab. Grünen Landshaff & Meyer Act.*] (B. F. 414952, du 30 juin 1909 au 15 septembre 1910).

Procédé de fabrication d'amino-arylacidyl-amino-anthraquinones [*Meister*] (B. F. 415683, du 6 mai au 1er octobre 1910).

Réduction, à 50-60° C., par l'hydrosulfite, des nitro-arylacidylanthraquinones. Le *p*-aminobenzoyl-amino-α-anthraquinone ainsi obtenu, teint en jaune-brun le coton sur cuve.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Procédé pour la production de colorants au chrome de la série du triphénylméthane et les produits qui en résultent** [*F. Bayer*] (B. F. 415229, du 26 avril au 21 septembre 1910).

Condensation du méthylène disalicylique ou de ses dérivés avec des phénols ou des naphtols. Les colorants fournissent des nuances allant du rouge au bleu violet sur laine chromée.

Ex.: Le méthylène di-*o*-crésotique + *p*-crésol, condensés et oxydés, fournissent un colorant teignant la laine sur bain acide en rouge, devenant violet bleuâtre par chromatage.

INDIGO. — **Procédé de fabrication de la dibromisatine** [*Kulle* et *Co*] (B. F. 414820, du 14 avril au 12 septembre 1910).

Action du brome sur l'isatine, en présence d'acide sulfurique, à 40-80° C.

La dibromisatine formée fond à 248-250° C.

Production de colorants halogénés teignant en cuve à la manière de l'indigo [*Ind. chim.*] (7e add. 12377, du 19 juin 1909 au 3 septembre 1910, au B. F. 372627).

Au lieu de l'indirubine, on traite ses dérivés nitrés aminés ou acidylamines par des agents halogénants.

INDIGO HALOGÉNÉ. — **Production de colorant brun de la série de l'indigo** [*Société industrielle chimique*] (B. F. 414046, du 9 juin 1909 au 24 août 1910).

On traite par le brome, pendant 48 heures, à 15° C. le 4-4 diamino-indigo, le colorant formé teint le coton en brun rouge même alcalin.

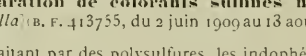
Production de nouveaux colorants teignant en cuve [*Société pour l'industrie chimique*] (B. F. 414043, du 9 juin 1909 au 24 août 1910).

Le colorant aminé obtenu par condensation de quantités équimoléculaires de nitro-phénylthioglycollique *o*, carboxylé ($CO^2H.S.CH^2.COOH.NO^2$ 1.2.4.) et d'isatine, dans l'anhydride acétique et réduction, traité 2 à 3 heures, à 140-160°, par le brome en présence de nitro-benzène, fournit un colorant teignant le coton en nuances brun orange sur cuve à l'hydrosulfite.

COLORANTS SULFURÉS. — **Procédé pour la préparation de colorants sulfines noir** [*L. Cassella*] (B. F. 413755, du 2 juin 1909 au 13 août 1910).

En traitant par des polysulfures les indophénols ou leur leuco, par des dérivés du carbazol, en présence de cuivre, on a des colorants d'un noir bleu intense solides au chlore.

La base obtenue avec le nitroso-phénol et le carbazol a pour constitution probable :



Cette base $C^{12}H^8N - NH - C^6H^4OH$ est chauffée 18 heures à 125° C. au refrigérant ascendant avec 144 kilogrammes sulfure et 75 kilogrammes soufre. Le colorant est purifié par dissolution, filtration et précipitation.

Procédé pour la production de nouveaux bleus de cuve de la série des colorants sulfines. [*L. Cassella*] (B. F. 413766, du 1er juin 1909 au 12 août 1910).

Dans la fusion, avec des sulfures, des produits de condensation du carbazol avec les *p*-nitroso-phénols, il se produit des corps divers, que leur différence de solubilité dans les sulfures dilués permet de séparer les uns des autres. La partie peu soluble se réduit comme l'indigo, pour former une cuve, dans laquelle le coton se teint en bleu foncé nourri.

GALLOCYANINES. — **Procédé pour la fabrication de matières colorantes de la série des gallocyanines et de leurs dérivés leuconiques** [*Geigy*] (B. F. 414305, du 15 juin 1909 au 31 août 1910).

Action de la nitrosométhylethylaniline sur le gallamique. Le colorant, sur mordant de chrome, teint le coton en bleu violacé.

IV. — FIBRES TEXTILES

§ B. — *Artificielles.*

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé pour la fabrication de la soie artificielle** [*C.-H. Dreyfus et L. Schneeberger*] (B. F. 413787, du 16 mars au 18 août 1910).

Filage des acétates de cellulose, dont la fabrication est décrite dans le B. F. 413671 (voir p. 302).

V. — BLANCHIMENT

Appareil à blanchir le fil, les bobines, pelotes, écheveaux et similaires [*E. Herzog*] (B. F. 415157, du 23 avril au 20 septembre 1910). (Voir *Revue du blanchissage, du blanchiment et des apprêts* n° du 1er novembre 1910, p. 121).

Appareil à blanchir la laine peignée en bobines [*F. Masurel*] (B. F. 415509, du 30 avril au 28 septembre 1910. (Voir *Revue du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, n° du 1er novembre 1910, p. 120).

Procédé de blanchiment au moyen de l'oxygène de l'air [*R. Muller*] (B. F. 414821, du 14 avril au 12 septembre 1910. (Voir *Revue du blanchissage, du blanchiment et des apprêts*, n° du 1er novembre 1910, p. 122).

VII. — TEINTURE

§ A. — *Procédés et formules.*

Procédé pour teindre des filés et des tissus mi-laine [*M. Becke et A. Beil*] (B. F. 415284, du 31 mars au 22 septembre 1910). (Analysé p. 327.)

Procédé de production de nuances vertes sur la fibre textile [*F. Bayer*] (B. F. 415047, du 20 avril au 16 septembre 1910.) (Analysé p. 327.)

Procédé de teinture [*F. Bayer*] (1re add. 12227, du 14 février au 9 août 1910, au B. F. 395679). (Analysé p. 326).

Machine à teindre au large par pulvérisations [*L. Mascelli*] (B. F. 410743, du 28 décembre 1909 au 27 mai 1910).

VIII. — IMPRESSION

§ A. — *Procédés et formules.*

Tissus décorés en couleurs [*A. Fabre*] (B. F. 415934, du 12 avril au 7 octobre 1910).

On reproduit sur tissu, par les mêmes moyens — couleurs à l'huile insolubles dans l'eau étendues sur la surface irrégulièrement — les aspects décoratifs des papiers de fantaisie destinés à l'industrie de la reliure.

Nouveauté ? Invention ?

Perfectionnements au papier à tapisserie [*R.B. Griffis*] (B. F. 415990, du 14 mai au 8 octobre 1910).

Il s'agit d'une bordure à effet décoratif avec des parties enlevées, s'appliquant sur un tissu plus large qui forme lui-même frise : papier et tissus étant enroulés ensemble.

IX. — APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

Procédé de préparation de couches brillantes mates ou décorées en cellulose acétylée [*A. Eichengrün*] (B. F. 413901, du 21 mars au 22 août 1910). (Analysé p. 329.)

Procédé d'imperméabilisation des étoffes pour ballons et vêtements [*F. Morel*] (B. F. 414304, du 15 juin 1909 au 31 août 1910).

Au lieu d'employer uniquement des couches de caoutchouc, on intercale, entre deux couches, une ou plusieurs feuilles de papier.

Appareil servant à appliquer, sur des fils textiles, métalliques ou autres, des revêtements de vernis ou autres revêtements similaires [*F. Bayer*] (B. F. 415048, du 20 avril au 16 septembre 1910).

Les fils sont guidés à travers un récipient rempli du liquide servant de revêtement et passant par deux orifices pratiqués dans les parois latérales immédiatement au-dessus du fond du récipient.

Il se produit ainsi un remous, qui mélange continuellement le bronze en poudre, qui sans cela tend toujours à se déposer.

LINOLÉUM. — **Procédé de fabrication de linoléum incrusté** [*H. Scott*] (B. F. 414760, du 12 avril au 10 septembre 1910).

Machine pour la fabrication de linoléum incrusté [*H. Scott*] (B. F. 414761, du 12 avril-10 septembre 1910).

Dispositif pour l'impression mécanique de grands dessins sur du linoléum ou ses équivalents à l'aide de clichés plats.

PAPIER. — **Procédé d'application de couleurs métalliques ou autres au moyen d'une liaison aqueuse sur des papiers sensibles à l'eau ou autres** [*C. Wickel*] (B. F. 414847, du 15 avril au 12 septembre 1910).

On prépare une solution visqueuse alcaline ou neutre d'amidon, dans laquelle on incorpore la couleur. La pâte visqueuse colorée est étendue régulièrement sur le papier avec une machine à rouleaux, comme dans l'impression.

Procédé de fabrication de papier métallique, remplaçant le métal en feuilles, très brillant et imperméable aux matières grasses, à l'air et à l'eau [*F.-C. Wickel*] (B. F. 415588, du 15 avril au 29 septembre 1910).

On imprime, sur le papier, un métal en poudre avec de la résine, de la gomme-laque ou de la cire, et on frictionne ensuite à la calandre.

Procédé et dispositif pour recouvrir les papiers et les étoffes en continu, autrement dit en bobines, de couches de couleurs sèches à séchage rapide spécialement pour la fabrication de papier et calicot couchés ou analogues [*F.-C. Wickel*] (B. F. 415585, du 15 avril au 29 septembre 1910).

Procédé et dispositif pour exécuter, au moyen de rouleaux, l'estampage à chaud et profond en or, argent, couleurs métalliques et autres [*F.-C. Wickel*] (B. F. 415586, du 15 avril au 29 septembre 1910).

Procédé de fabrication de papier remplaçant le métal en feuilles, pour l'estampage à chaud [*F.-C. Wickel*] (B. F. 415587, du 15 avril au 29 septembre 1910).

BIBLIOGRAPHIE

Manuel élémentaire pour la répression des fraudes, par M. J. Lemercier, juge au tribunal de la Seine, membre de la Commission des fraudes, avec une préface de M. Berthélemy, professeur à la Faculté de droit de Paris; 1 vol. de 600 pages : 140 × 230. Prix : 10 francs. Maréchal et Billard, 27, place Dauphine, Paris, 1909.

Toute liberté, quelle qu'elle soit, conduit à des abus, il lui faut des correctifs. C'est ainsi que la liberté du commerce, proclamée par la Révolution française de 1789, si utile dans ses conséquences, a fini par engendrer la fraude, inconnue du temps des corporations commerciales. C'était, d'ailleurs, l'un des rares avantages de cette organisation rigide, qui retarda si longtemps les progrès économique et scientifique du commerce et de l'industrie.

Ces progrès, si bienfaisants pour l'amélioration générale de l'existence, furent également mis rapidement à profit par les gens que l'appât d'un gain rapide conduit à frauder. On alla vite dans cette voie, si vite que, tant du côté des consommateurs, lésés dans leur intérêt et dans leur santé, que du côté des commerçants probes et soucieux de défendre leurs produits contre des contrefaçons interlopes, on réclama des lois protectrices. La première date du 27 mars 1851 ; puis la chimie de plus en plus avancée, servant à merveille les falsificateurs, il fallut recommencer : c'est en 1888, la loi sur la répression des fraudes dans les engrais; en 1897, sur la falsification des beurres, etc. ; et enfin celle de 1905, qui révisa les lois précédentes, simplifiant la procédure et fortifiant la répression, donna satisfaction aux légitimes réclamations du commerce honnête. Mais, comme il arrive souvent dans la fabrication des lois, on avait mis la charrue avant les bœufs. Réprimer la fraude, c'est bien, encore est-il qu'il faut préciser ce qui constitue une fraude et pour cela définir les substances alimentaires. Ce travail fut fait à Genève par un Congrès international; en même temps, des arrêtés ministériels, des règlements d'administration publique, des décrets, des circulaires précisaient et commentaient les termes de la loi, donnaient des indications sur la façon de l'appliquer, sur les méthodes d'analyse à employer, sur la façon d'opérer les prélèvements, etc.

Ce sont toutes ces lois, règlements et arrêtés et leur commentaire détaillé, qu'un distingué magistrat de Paris, M. Lemercier, a réunis dans un ouvrage, qui sera consulté avec profit par tous ceux : industriels, consommateurs, juges, etc., appelés à se servir ou à appliquer les nouvelles mesures législatives prises contre la fraude.

Personne n'offrait plus de compétence pour ce travail que M. Lemercier. Comme juge à la 8e Chambre du Tribunal correctionnel de la Seine, qui connaît de presque toutes les affaires de fraude, il a été à même d'étudier de près les textes de la loi, et par des jugements qui font autorité, en préciser la portée au détriment justifié des fraudeurs.

M. Berthélemy, l'éminent professeur de droit, dans la préface de l'ouvrage de M. Lemercier, montre un certain scepticisme quant aux résultats que pourra avoir la loi de 1905, qui, dit-il, heurte trop d'intérêts

particuliers pour qu'on ne leur sacrifie pas très vite l'intérêt général. Il ajoute qu'il faut savoir gré à l'auteur d'avoir, par un commentaire sérieux et bien fait, donné l'espoir aux consommateurs que, mieux connue et mieux comprise, la loi qui les défend contre la fraude, sera plus fréquemment appliquée, et pendant plus longtemps. C'est également le vœu que nous formulons.

Si nous donnons ici une notice sur un ouvrage qui ne rentre pas directement dans le cadre de cette Revue, c'est que récemment (voir n° du 1er août) nous avons entretenu nos lecteurs des plaintes des consommateurs relatives aux mauvaises teintures que l'on trouve dans le commerce. Or l'article 1er de la loi du 1er août 1905, dont l'ouvrage de M. Lemercier est le commentaire, complète l'article 423 du Code pénal; il permet des poursuites contre tout teinturier livrant des marchandises mauvais teint, alors que l'usage de celles-ci exige normalement qu'elles soient bon teint. Exemple: Vendre du tissu teint pour chemise ne résistant pas au lavage ou des bas déteignant au lavage.

Il y aurait là tous les éléments caractéristiques du délit de tromperie.

Peu importe que l'acquéreur soit prévenu *implicitement* de la nature ou des qualités du produit par le prix auquel il est vendu. Les prix inférieurs ne sont annoncés en général que pour attirer l'acheteur, et le vendeur accompagne presque toujours son offre de vente d'une réclame et d'une mise en scène qui ressemble à s'y méprendre aux manœuvres frauduleuses, et qui rendent manifeste l'intention de tromper.

Ces principes, s'ils sont jamais appliqués, pourraient sembler sévères aux teinturiers petit teint. Mais ces-seraient-ils d'être justes ?

L. L.

*
* *

Post et Neumann, **Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels**, t. II, troisième fascicule. *Bière. Vin. Cidre et poiré. Alcool et levure pressée. Vinaigre et esprit de bois.* Supplément au t. II. Edition française traduite et considérablement augmentée par G. Chenu et M. Pellet. Gr. in-8° de 413 pages (oct. 1910), avec 85 figures dans le texte (A. Hermann et Fils). Prix : 13 francs.

Le nouveau volume correspond à la deuxième partie du fascicule II du tome II de l'édition allemande, les additions considérables effectuées par les traducteurs M. G. Chenu et M. Pellet ayant nécessité ce fractionnement.

Ce fascicule comprend aussi un supplément au fascicule I du tome II.

Le chapitre relatif à la « Bière » est dû aux savants professeurs : docteur H. Vogel et docteur C. Bleisch de Weihemstephan, qui ont traité toute la question relative au contrôle chimique de la fabrication de la bière, l'étude des différentes matières premières et de leurs succédanés, celle des produits obtenus en cours de fabrication, de la bière elle-même et des sous-produits.

Le chapitre du « Vin » est dû au professeur B. Kulisch, de Colmar (Alsace), dont les publications, en matière d'œnologie, font autorité depuis longtemps. L'édition allemande ne comprenait qu'une étude complète des différentes méthodes officielles allemandes d'analyse des vins, avec un grand nombre de remarques et d'observations sur ces mêmes méthodes. MM. Pellet et Chenu ont tenu à reproduire intégralement tout le travail du professeur Kulisch, estimant que tous ces documents présenteraient un certain intérêt pour les spécialistes français. L'exportation de nos vins en Allemagne étant considérable, nos viticulteurs seront heureux de trouver dans ce chapitre une étude des procédés d'analyse auxquels leurs produits pourraient être soumis dans ce pays.

Les traducteurs ont en outre complété considérablement cet ouvrage, en y ajoutant la description des méthodes officielles françaises, ainsi que celle des principaux procédés de contrôle employés dans la fabrication et le commerce des vins.

Le chapitre « Cidre et Poiré » n'existait pas dans l'édition allemande. MM. Chenu et Pellet ont cru devoir donner quelques notions sur le contrôle de la fabrication de ces produits, dont le premier, surtout, présente en France une réelle importance.

Le chapitre concernant l' « Alcool et la Levure pressée » est signé par le docteur H. Hanow, professeur à l'Institut des industries de fermentation de Berlin. Le chapitre « Vinaigre et Esprit de Bois » est dû au docteur F. Rottenbach, professeur au même Institut, et ces deux chapitres, utilement mis à jour et complétés au point de vue des méthodes généralement employées en France, rendront certainement de nombreux services aux industries de l'alcool et du vinaigre.

Enfin MM. Chenu et Pellet ont complété ce volume, qui termine le tome II du traité complet, par un supplément au fascicule 1er de ce même tome. Ces additions, outre quelques nouvelles méthodes d'analyse des chaux, ciments et plâtres, comprennent les conclusions de la Commission des méthodes d'essais des matériaux de construction (ciments, chaux, pouzzolanes, etc.), ainsi que certains documents officiels relatifs aux produits céramiques.

*
* *

Die Chemie der Cellulose *unter besonderer Berüchsichtigung der Textil und Zellstoff industrien* von Dr Indril Carll G. Schwalbe professor Tech. Hoch. Selmle zu Darmstadt. 1re partie 1 vol. de 272 pp. 185 × 260. Chez Gebrüder Borntraeyer w. 55 Schöneberger ufer 12 a Berlin 1910. Prix : 12 francs.

Nous signalons seulement l'apparition de cet ouvrage intéressant, nous en donnerons le compte rendu quand la deuxième partie aura paru.

*
* *

Identification of the commercial dyestuffs by a systematic analytical procedure based on physical properties and chemical reactions, by Samuel Parsons Mulliken, Ph. D. Profesor of Organic chemical at the Massachussetts Institute of Technology. Boston (O. S. A.). 1 vol. relié de 274 pages : 170 × 260. avec 3 tableaux de nuances. Edité par un John Wiley et sons à New-York et Chapman et Hall, à London, 1910.

Le travail très développé de M. Mulliken résout-il définitivement le problème si complexe et si difficile de l'identification des couleurs tinctoriales ?

Il est impossible de se prononcer, à la suite d'une simple lecture, mais ce que l'on peut affirmer, c'est que l'ouvrage de M. Mulliken est une contribution importante à la question: il renferme de nouveaux documents qui viennent s'ajouter à ceux déjà connus.

Les investigations de l'auteur ont porté sur 1.475 colorants dont les réactions, et propriétés sont résumées dans 210 pages de tableaux. La méthode adoptée pour la recherche des couleurs est exposée au début; elle se divise en essais préliminaires : homogénéité, aspect,

solubilité et coloration dans les divers solvants, teinture sur les fibres, etc., puis viennent les essais (réductions et réoxydations) permettant le classement des colorants ayant subi les essais préliminaires.

Le ⅔ C compare les essais pour coordonner les couleurs et le ⅔ D les essais spéciaux sur les colorants classés d'après les expériences précédentes.

Le volume se termine par un chapitre traitant de l'identification des mélanges de colorants.

Une innovation très intéressante à signaler est l'adjonction, à l'ouvrage, de trois cartes sur lesquelles sont collés de petits carrés de papier colorant.

En appliquant un carton blanc portant une fenêtre de la dimension d'un carré coloré sur une carte, on peut ainsi isoler un carré quelconque et apprécier sa coloration influencée par la coloration des carrés voisins.

La rangée du milieu est formée par des carrés au ton normal; les deux du dessus des teintes éclaircies et les deux du dessous des teintes rabattues. Des lettres indiquent les nuances : R, rouge ou Or, orange, etc. Dans les tableaux dont nous avons parlé, la nuance des solutions est indiquée par ces lettres. Il suffit donc de se rapporter au carré mentionné et voir si les deux colorations, celle de la solution et celle du carré, sont identiques. Ceci supprime toute incertitude, quant à la coloration définie par des mots.

*
* *

Teinture, Corroyage et Finissage des cuirs, par M.-G. Lamb, F. C. S., Directeur de la Section de Teinture au Collège technique de la « Leathersellers Company », de Londres, traduit par Louis Meunier, Docteur ès sciences, chargé de cours à l'Université de Lyon, Professeur à l'École française de Tannerie, et Jules Prévot, Licencié ès sciences, Ancien Élève des Écoles de Tannerie de Lyon, Leeds, Londres, Vienne et Freiberg. 1 vol. de VI-470 pages 25 × 16 avec 203 figures et 4 planches d'échantillons; 1910. Prix : 20 francs. Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, Paris (6e).

La préface des traducteurs indique l'intérêt de l'ouvrage de M. Lamb.

Depuis vingt ans, l'apparition du tannage au chrome et le développement rapide de l'emploi des extraits tanniques ont déterminé un changement d'orientation complet dans l'industrie de la tannerie et de la mégisserie. Esclaves, jusqu'à cette époque, de la routine et de l'empirisme le plus étroit, ces deux industries se sont brusquement émancipées et se sont placées rapidement sous la protection de la science et sous son contrôle rigoureux. Ce mouvement s'est manifesté principalement en Angleterre, et il n'a cessé de s'y développer, grâce au magistral enseignement créé à l'Université de Leeds par le professeur Procter, dès l'année 1891, et qui a servi de base à l'un de nous pour l'organisation scientifique de l'École française de Tannerie installée à l'Université de Lyon.

L'enseignement supérieur des Universités de Leeds et de Lyon ne s'adresse forcément qu'à un public d'étudiants assez restreint, ayant déjà reçu une préparation scientifique relativement élevée, et il restait à créer un enseignement plus populaire et plus pratique. Cette création a été faite en Angleterre par notre excellent collègue et ami le docteur Parker, fort bien secondé par des collaborateurs de premier ordre, en tête desquels il convient de citer M. M.-C. Lamb.

En France, c'est en 1899 que le Syndicat général de l'industrie des Cuirs et Peaux de France créa à l'Université de Lyon, dans le service du professeur Vignon, un enseignement correspondant à celui qui existait déjà à l'étranger. Il serait désirable, au point de vue du développement de l'enseignement technique, de voir se multiplier en France des créations permettant d'organiser, avec des ressources relativement modestes, des centres d'études spécialisés dans diverses industries. L'Université de Leeds est un modèle du genre: ses chaires de teinture, de tannerie, de mécanique appliquée, etc., sont célèbres et ont rendu de grands services à l'industrie anglaise.

Dans des publications antérieures (1), nous nous sommes efforcés d'étudier l'industrie de la tannerie au point de vue scientifique, dans le but de documenter les chimistes ayant à travailler dans cette spécialité; nous nous proposons aujourd'hui de donner au public français une idée de l'œuvre de vulgarisation entreprise par l'École de Tannerie de Londres, particulièrement par M. Ch. Lamb. Ce sera d'ailleurs le premier ouvrage paraissant dans notre langue, qui soit écrit à ce point de vue...

Notre traduction s'adresse tout particulièrement aux contremaîtres et aux chefs d'atelier; nous espérons qu'elle rendra service également aux chimistes et aux élèves de l'École française de Tannerie. Ils y trouveront, exposées sous une forme simple, à côté des questions qui leur sont familières, des indications nouvelles sur les méthodes de travail et les *tours de mains* usités en Angleterre pour certaines spécialités encore peu développées en France.

Une remarque : le titre de l'ouvrage de M. Lamb n'indique pas suffisamment les matières traitées; ainsi la teinture proprement dite comprend 4 pages (p. 215 à 219); 17 pages sont consacrées à la façon d'assortir les couleurs, soit 21 *pages* sur un total de 470 pages, alors que le titre de l'ouvrage commence par le mot teinture.

Il y a bien aussi 50 pages traitant des matières colorantes, mais ce sont des généralités ne se rattachant pas directement à la teinture des cuirs.

Autre remarque, dans une traduction en français les traducteurs n'auraient-ils pas dû transcrire en mesures métriques les mesures anglaises du livre original?

*
* *

Nouveau Manuel pratique des brevets d'invention, par Georges Lainel, rédacteur à *l'Office national de la propriété industrielle*, 2e édit., 1 volume de 253 pages : 120 × 190. Berger-Levrault et Cie, éditeurs à Paris, 5, rue des Beaux-Arts.

Le but de l'auteur a été de faire un commentaire précis des textes qui régissent, en France, la matière des brevets d'invention et de servir ainsi de guide, aux inventeurs pour la sauvegarde de leurs intérêts.

Les modifications introduites dans la législation de la propriété industrielle sont indiquées, ainsi que les projets actuellement soumis aux Chambres.

Le succès de la 1re édition, parue en 1906, montre que l'auteur a pleinement réussi dans le but qu'il poursuivait.

*
* *

Teinture de la laine, par les Farbwerke v. Meister, Lucius & Bruning, Hoechst-sur-Main, 1910.

Ce luxueux ouvrage comprend trois volumes. Le

(1) *La Tannerie*, par Louis Meunier et Clément Vaney (Gauthiers-Villars, éditeurs, Paris). *Études sur l'Enseignement technique des Industries du cuir en Angleterre*, par J. Prévot (éditées par le Syndicat général de l'Industrie des Cuirs et Peaux de France).

premier (184 p.) renferme les tableaux synoptiques des colorants pour laine des Farbwerke et les procédés de teintures ; le tome II (138 p.), la teinture de la laine en bourre et en peigné ; le tome III (200 p.), la teinture de la laine en plis et en pièces.

De nombreux échantillons teints illustrent les trois volumes.

SOCIÉTÉ DE LA SOIE DE CHARDONNET

A l'Assemblée générale qui a eu lieu le 19 mai dernier, les comptes présentés faisaient ressortir un bénéfice industriel de 548.941 francs, contre 1.151.058 francs en 1908. Cette diminution est la conséquence de la mévente — ralentissement des affaires et de la baisse de prix.

En ajoutant le reliquat de la liquidation de l'affaire italienne et le report à nouveau précédent, les bénéfices disponibles se montent à 938.274 fr. 61 ; ils ont été répartis de la façon suivante :

Amortissements.	178.060 98
Conseil.	26.054 35
Actionnaires.	400.000 »
Report à nouveau.	334.459 28

Le dividende de 25 francs a été mis en paiement à partir du 1er juillet. Le chapitre des produits fabriqués figure au bilan pour la somme relativement importante de 1.618.808 francs, contre 862.152 francs précédemment. C'est la conséquence de la mévente, qui fait augmenter les stocks.

On dit que l'exercice 1910 ne donnera pas lieu à la distribution d'un dividende.

Nous avons indiqué précédemment que les usines fabricant la soie artificielle par les procédés au cuivre et à la viscose s'étaient entendues pour le relèvement des prix ; cela suffira-t-il pour faire augmenter la vente ?

XXVe ANNIVERSAIRE DE LA MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES

Tempus fugit ! C'est vers 1895 que je suis entré en relations avec la Manufacture Lyonnaise ; ce fut plutôt frais ; j'avais laissé imprimer, par erreur, dans mon *Traité des matières colorantes*, Manufacture Lyonnaise *des* matières colorantes, au lieu de : Manufacture Lyonnaise *de* matières colorantes; j'étais dans mon tort évidemment. L'année suivante, nouvelle discussion à propos de quelques colorants jugés sévèrement par Horace Koechlin... en se trompant de marque.

Je dus, après la disparition de H. Koechlin, reprendre la polémique à mon compte. Je m'en fus alors sur place, à Mainkur, où se trouve l'usine Cassella, dont la Manufacture Lyonnaise est la concessionnaire pour la France. C'est là que je fis la connaissance de M. Gans, le directeur président de la maison, de ses neveux MM. de Weinberg, les directeurs pour la partie technique et pour la partie commerciale, du chimiste coloriste M. Kertez. Après explications, comme il arrive toujours, nous nous séparâmes en excellents termes, qui n'ont pas varié depuis.

Peu de temps après, je rencontrai à Lyon M. Lœwengard, un autre neveu de M. Gans, qui administre, et avec quelle maestria ! la Manufacture Lyonnaise *de* matières colorantes. De cette rencontre datent nos cordiales relations.

Ces souvenirs me sont revenus à l'esprit, en lisant, dans les journaux de Lyon, le récit des magnifiques fêtes qui furent offertes, les 7 et 8 octobre dernier, par la Manufacture Lyonnaise à tout son personnel : ouvriers, employés, chimistes, etc., pour fêter le vingt-cinquième anniversaire de sa fondation.

Le samedi fut consacré aux ouvriers et contremaîtres; il y eut grand banquet, puis bal et souper, auxquels assistaient les familles des ouvriers et naturellement tout le haut personnel de la Manufacture. Ce qui frappa dans ces fêtes populaires, ce fut la bonne tenue générale, malgré un menu des plus copieux en solides... et en liquide.

Le lendemain dimanche, un autre grand banquet réunissait tous les employés et représentants de la Manufacture, avec toujours le haut personnel technique et commercial. M. le docteur Gans, *Geheimrat* de Francfort, et M. E. Lœwengard présidaient cette belle et somptueuse fête, à laquelle assistaient ou étaient représentées les autorités officielles de Lyon et les notabilités industrielles de la région. Comme il convient, en de telles réunions, de nombreux toasts furent portés ; celui de M. le docteur Gans, félicitant la Manufacture Lyonnaise, filiale de la maison mère de Francfort, pour son succès et sa prospérité, et souhaitant que la collaboration de deux grands pays dans le travail soit, pour eux, un élément de paix et d'entente, fut particulièrement applaudi.

M. Lœwengard, l'administrateur délégué, on pourrait dire l'âme de la Manufacture Lyonnaise, n'eut pas moins de succès, en rappelant l'historique de l'usine, ses progrès, son développement; les larges satisfactions accordées au personnel : retraites, secours de maladies, restaurant économique, vacances payées, etc. Il exprima sa reconnaissance de l'appui bienveillant qu'il avait rencontré près des autorités françaises et en particulier près de celles de Lyon. Ceux qui connaissent M. Lœwengard savent que c'est un dilettante en tout, en bon goût et en délicatesse ; c'est dire l'accueil chaleureux que reçut sa péroraison, proclamant la vérité toujours grandissante de l'affirmation célèbre : Tout homme a véritablement deux patries : la sienne et la France !

Les collaborateurs immédiats de M. Lœwengard se chargèrent de rendre justice à ses éminentes qualités, ils le firent en excellents termes, et avec chaleur ; ils rappelèrent, dans leurs discours, qu'il avait conquis son droit de cité à Lyon par sa courtoisie, sa générosité, universellement goûtées, et que son pays, en le nommant Consul, avait apprécié son mérite, reconnu aussi par le Gouvernement français, qui lui décerna la croix de chevalier de la Légion d'honneur.

Pour conserver le souvenir de ces noces d'argent, si magnifiquement fêtées, les collaborateurs de tout rang de M. Lœwengard lui remirent une superbe plaquette en or, œuvre charmante du sculpteur lyonnais Vermare.

De son côté, la Manufacture Lyonnaise offrit à une dizaine de « jubilaires » de jolis cadeaux : bronzes, services divers et quelques portefeuilles bien garnis, etc.

Après ce compte rendu sommaire de fêtes parfaitement réussies et qui laissèrent un bon souvenir à tous ceux qui y prirent part, qu'il me soit permis de dire que leur côté le plus caractéristique peut-être est que les compliments qui y furent échangés, furent l'expression exacte et non exagérée des grands mérites des hommes distingués et habiles qui ont fait de la firme Cassella et de sa filiale la Manufacture Lyonnaise l'une des plus réputées parmi les fabriques de matières colorantes artificielles.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DES APPRÊTS

14e Année — N° 168. — Tome XIV — 1er Décembre 1910

SUR LA TEINTURE MÉCANIQUE DES ÉCHEVEAUX EN INDIGO

Souvent les progrès, en science, comme en industrie, vont par séries et pour ainsi dire par étapes. Pendant de longues années, une question reste au même point, puis soudain elle progresse et prend une extension insoupçonnée. Un seul exemple : l'indigo comme colorant, pendant très longtemps, resta, avec ses dérivés sulfoniques, le seul représentant de son groupe, puis, il y a quelques années, apparut le thioindigo, suivi bientôt d'autres colorants analogues, puis vinrent les indigos halogénés, actuellement si nombreux. De telle sorte que cette classe de matières colorantes, représentée si longtemps par le bleu indigo, possède aujourd'hui une gamme complète de colorants d'un intérêt très grand.

La teinture de l'indigo sur écheveaux de coton présente un fait du même genre. De tout temps, elle s'effectua à la main dans des cuves spéciales à la chaux, qui nécessitaient un emplacement considérable et une mise d'indigo importante; chaque cuve ne travaillant qu'un temps relativement court et devant être laissée en repos un temps plus long que celui du travail. La cuve au zinc ne prit jamais une grande extension, il en fut de même de la cuve à l'hydrosulfite, dont l'invention par Schützenberger et de Lalande remonte cependant à 1871, jusqu'au jour où l'hydrosulfite put être obtenu industriellement à l'état stable.

Les tentatives pour teindre mécaniquement les écheveaux de coton en indigo furent probablement nombreuses, mais jusqu'à présent on peut dire qu'aucune ne réussit pratiquement d'une façon complète, probablement à cause du manque d'une cuve comme celle à l'hydrosulfite. La façon spéciale de teindre de l'indigo nécessite, en effet, une disposition toute particulière.

Il y a quelques mois, nous avons décrit ici même une nouvelle machine à teindre mécaniquement les écheveaux en indigo (voir *Rev. gén. Mat. col.*, n° 161, du 1er mai 1910). Une autre machine, produisant les mêmes résultats, vient d'être brevetée par M. Jaumandreu ; le brevet est exploité, dans tous les pays, par MM. Planella, de Barcelone. Cette machine paraît présenter un intérêt tout spécial, aussi croyons-nous intéressant de la décrire avec quelques développements.

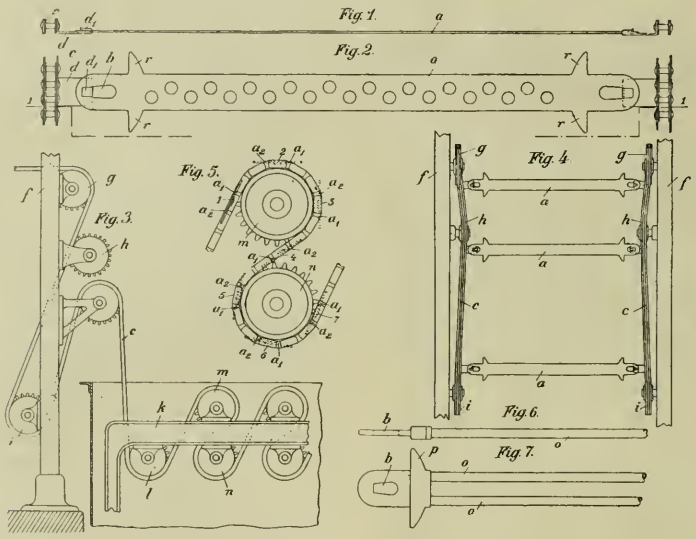
Elle est représentée pour ses détails par les figures 1 à 7, et pour son ensemble par les figures 8, 9 et 10.

Son principal dispositif consiste en une barre large et mince que l'on passe dans les écheveaux, ces derniers restant ainsi pendus à la barre, avec deux chaînes sans fin parallèles d'amenage des barres et guidées, de façon que, pendant leur avancement dans le bain, l'angle que forme leur plan avec la verticale, change pour que la position des écheveaux sur les barres soit changée aussi, ce qui change les points de contact entre les écheveaux et les barres, d'où il résulte que toutes les parties du fil sont bien imprégnées de liquide.

Pour fixer les barres aux chaînes, ces dernières sont munies de crochets distribués sur leur longueur, les barres étant munies, à chaque extrémité, d'un trou allongé traversé par les crochets de chaînes, et celles-ci sont guidées de façon que les barres ne peuvent pas quitter les crochets. Mais sur les endroits où il faut enlever et replacer les barres chargées d'écheveaux, on dispose des guides à chaînes, dont le but est de limiter la séparation de ces dernières, pour que les crochets glissent dans les trous allongés des barres, les laissant en liberté. Au moyen de ce dispositif, on peut enlever ou remettre en place une barre quelconque, rien qu'en la séparant des crochets ou en la plaçant sur ceux-ci. Si, ensuite, on guide les chaînes, pour les séparer l'une de l'autre, les barres sont prises de nouveau dans les crochets.

Les figures 1 et 2 montrent la barre sur laquelle s'appuient les écheveaux, formée par une lame plate *a*, munie à chaque extrémité d'un trou allongé *b*, dans lequel s'engage le crochet *d* et, sur chaque bord, d'un nez *r* pour empêcher que les écheveaux ne puissent s'échapper sur les côtés. Le mécanisme comprend deux chaînes *c*, munies, à des endroits convenables, de pièces articulées *d* formant crochet d_1, de dimensions telles qu'il puisse pénétrer dans le trou allongé *b* de la barre *a* et s'y accrocher, comme on le voit sur les figures 1 et 2.

Les chaînes *c* sont guidées dans leurs mouvements par des poulies ou roues dentées, *g*, *h*, *i*. A l'intérieur du bain, les chaînes sont guidées par des poulies *l*, *m*, *n*, placées à des hauteurs différentes pour que, pendant la marche en avant, les barres *a* soient déplacées par rapport à la verticale, comme il est indiqué sur la figure 5. Dans la position 1, les écheveaux s'appuient sur le bord a_1 de la barre ; dans la position 2, ils s'appuient sur la face plate de la barre ; dans la position 3, ils s'appuient sur le bord a_2 ; dans la position 6, ils s'appuient sur la face opposée à 2, et dans la position 7 ils s'appuient de nouveau sur le bord a_1. A chacune de ces variations, il se produit un chan-



Dispositif pour teindre les écheveaux en indigo (Système Jaumandreu).

FIG. 1 et 2, profils des élévations de la barre d'amenage ; FIG. 3 et 4, dispositif des poulies de guidage ; FIG. 5, arche des chaînes dans le bain ; FIG. 6 et 7, barre modifiée.

gement de position des écheveaux, en variant les points de contact avec les barres de façon qu'il ne reste pas dans les écheveaux de points du fil non teints ou non soumis au traitement.

Pour charger et décharger l'appareil, on combine la position des guides des chaînes avec les crochets d_1 et les trous *b*. Si, par exemple, le point destiné à la charge et décharge est celui qui correspond aux guides *h*, celles de l'une et l'autre chaîne sont placées à la distance convenable pour que le crochet d_1 se dégage du trou *b*, de sorte qu'il suffit de dépasser la barre pour qu'elle reste hors des chaînes. Au contraire, si, pendant que les crochets sont dans cette position, on place sur eux une barre chargée d'écheveaux de façon que ses trous *d* coïncident avec les crochets d_1, en passant les chaînes *c* des guides *h* aux guides *i* qui se trouvent à la distance normale, les crochets s'engageront de nouveau dans les trous des barres, ces dernières étant alors reliées aux chaînes, ce qui facilite beaucoup le chargement et le déchargement de l'appareil.

Comme on le voit par la description ci-dessus, l'inventeur s'est attaché, avec juste raison, à éviter que les écheveaux restent en contact, dans la même position, avec les supports, car le liquide de la cuve ne pourrait im-

prégner à fond. Les parties ainsi restées immobiles donnent des inégalités dans la teinture. La machine Jaumandreu évite cet inconvé-

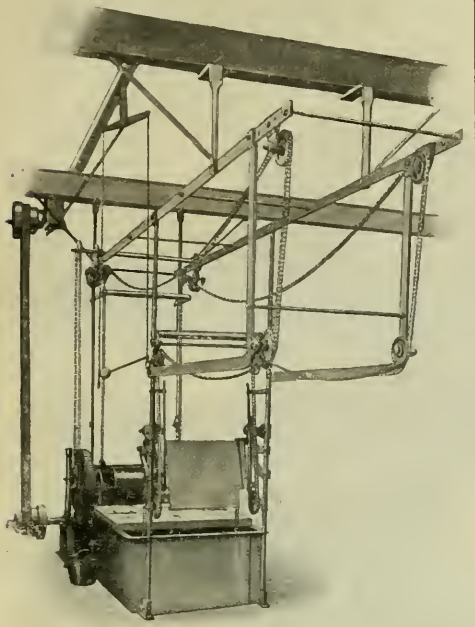


Fig. 8. — Vue d'ensemble de la machine Jaumandreu à teindre les écheveaux en indigo.

nient, elle permet d'obtenir, avec la plus grande facilité, des teintes très pures et très régulières, les écheveaux plongeant et disparaissant complètement dans le bain. A leur sortie, ils sont exprimés par deux cylindres en caoutchouc ; puis ils parcourent un certain chemin à l'air, pour subir l'oxydation, et finalement on les enlève des chaînes.

L'installation de la machine est simple : elle repose sur le sol, il suffit de la relier par une courroie avec une transmission quelconque, la vitesse de la marche est réglée par un cône à poulies différentielles : la force absorbée ne dépasse pas un demi-cheval-vapeur.

Comme main-d'œuvre, un homme et un enfant suffisent pour passer 4.400 kilogrammes d'écheveaux, une seule fois dans la cuve, en une journée de travail de 10 heures. Une passe représente une bonne teinte moyenne.

Le travail de la machine, s'il était effectué à la main dans des cuves, nécessiterait au moins 17 teinturiers. Si, au lieu d'une teinte moyenne claire, on avait à teindre une teinte foncée, l'économie de main-d'œuvre serait encore plus considérable, car, pour une même hauteur de ton, la teinture à la machine nécessite moins de passes que quand on travaille à la main.

Au moment où l'écheveau sort du bain, un mécanisme automatique très simple sépare simultanément des deux côtés l'écume qui se forme à la surface de la cuve, et le fil n'entre en contact avec l'air, que lorsqu'il est complètement exprimé. Cette particularité, de même que l'absence de toute secousse et de tout mouvement du bain de teinture pendant le passage du fil, fait que la cuve se fatigue très peu, qu'il n'y a aucune perte d'indigo et que la consommation de l'hydrosulfite est réduite au minimum.

La cuve est alimentée automatiquement au moyen d'une cuve-mère, ce qui permet de la maintenir constamment au degré de concentration voulu.

L'intensité de la nuance varie naturellement selon le nombre de passages, mais on

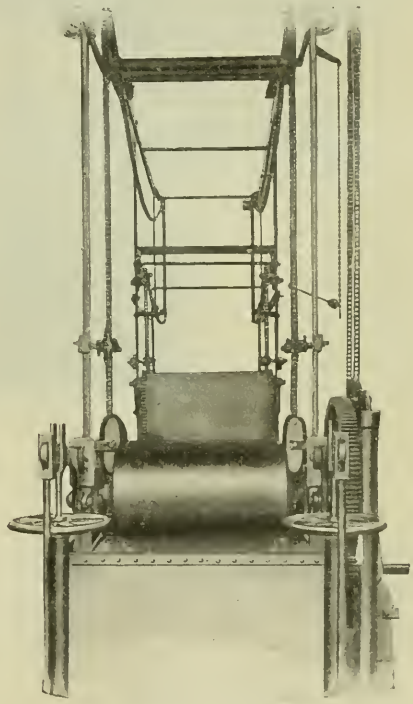


Fig. 9. — Vue arrière de la machine Jaumandreu.

arrive à des tons foncées avec moins d'immersion que dans le travail à la main ; les nuances obtenues sont plus homogènes, plus pures,

plus solides : elles dégorgent moins facilement au frottement.

Renard, dans son *Traité des matières colorantes*, de 1883, p. 311, indique que, dans une journée, un teinturier teint de 20 à 30 kilogrammes de coton en indigo, selon la nuance à obtenir ; il n'est donc pas inadmissible que MM. Planella estiment que, pour les teintes foncées, la machine Jaumandreu ferait à elle seule le travail de *vingt-sept hommes*.

On voit immédiatement l'économie réalisée chaque année.

Par exemple, prenons une production de 4.400 kilogr. par jour, pour teinte claire, et une production de 1.200 kilogr. en nuance foncée : dans les deux cas, la main-d'œuvre comprendra : 1 teinturier à 6 francs par jour, 1 aide à 4 francs, et 2 apprentis pour apprêter le coton à 3 fr. 50, soit :

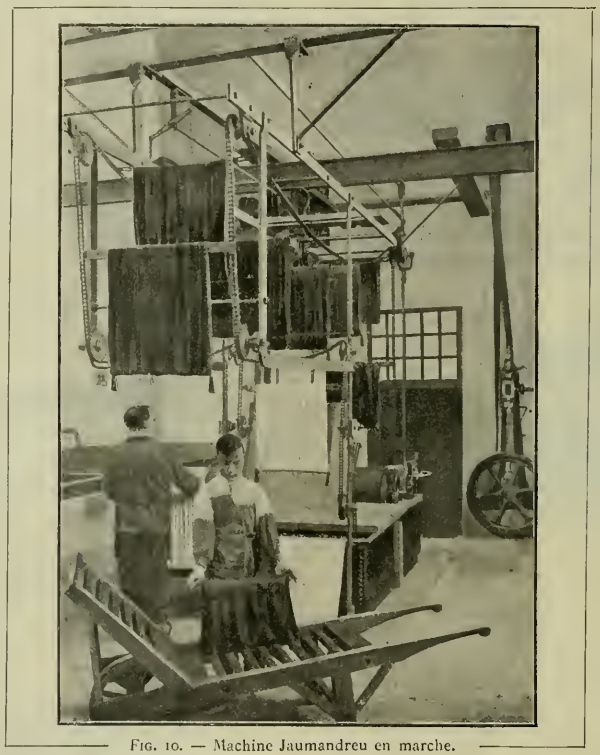


Fig. 10. — Machine Jaumandreu en marche.

1 teinturier.	6 fr. »
1 aide.	4 fr. »
2 apprentis.	7 fr. »
Force motrice pour une journée.	2 fr. 50
Graissage, entretien, etc. . . .	2 fr. 50
	22 fr. »

Il aurait fallu 17 teinturiers, payés à 6 francs par journée de travail, soit en tout 102 francs.

L'économie réalisée serait donc journellement de 102 — 22 = 80 francs, soit pour 300 jours de travail. . . . . 24.000 fr.

A déduire :

Amortissement de la machine.	2.500 fr.	
Intérêt sur le prix d'achat . .	750 »	
Divers et imprévu.	750 »	
	4.000 fr. ci.	4.000 fr.
Reste économie nette :		20.000 fr.

Ces chiffres sont donnés à titre de simple indication et ils sont majorés.

Il faut pour cela teindre tous les jours 4.400 kilogrammes de coton en indigo, ce qui n'est pas donné à tout le monde, il est vrai, mais même pour une production de moitié et même du quart, l'économie annuelle serait encore très élevée, et permettrait d'amortir très rapidement le prix d'achat de la machine ; c'est le point important qu'il ne faut pas perdre de vue.

Si on examine maintenant le cas d'une teinture en nuance foncée, le résultat sera encore supérieur, puisqu'il faut passer moins de fois dans la machine les écheveaux à teindre que quand on les teint à la main. Nous avons dit plus haut que, dans ce cas, la machine remplacerait le travail de *vingt-sept hommes*.

Pour permettre à nos lecteurs de se rendre compte de la différence entre le travail de la machine Jaumandreu et celui exécuté à la main, nous avons fait faire deux séries de teinture : l'une avec la machine, l'autre dans les conditions habituelles de la teinture des écheveaux en indigo.

Les échantillons ci-joints (nos 284 à 289) sont le résultat de ces expériences ; leur comparaison est suffisamment démonstrative pour qu'il ne soit pas nécessaire d'insister sur les avantages de la teinture mécanique des écheveaux.

La cuve préconisée par MM. Planella pour la machine Jaumandreu est la cuve à l'hydrosulfite à cause de ses nombreux avantages : diminution des pertes en indigo, etc. Avec les cuves ordinaires à la chaux ou au zinc, on estime que la perte d'indigo varie de 10 à 15 p. 100 : avec la cuve à hydrosulfite cette perte est réduite à 1 à 2 p. 100. Cette économie d'indigo suffit à compenser la différence de

prix des drogues qu'exige la cuve à l'hydrosulfite.

Mais MM. Planella, pour tenir compte du désir de certains industriels, construisent leurs machines de telle sorte qu'on peut les transporter rapidement, et avec facilité, d'un genre de cuve à un autre genre de cuve.

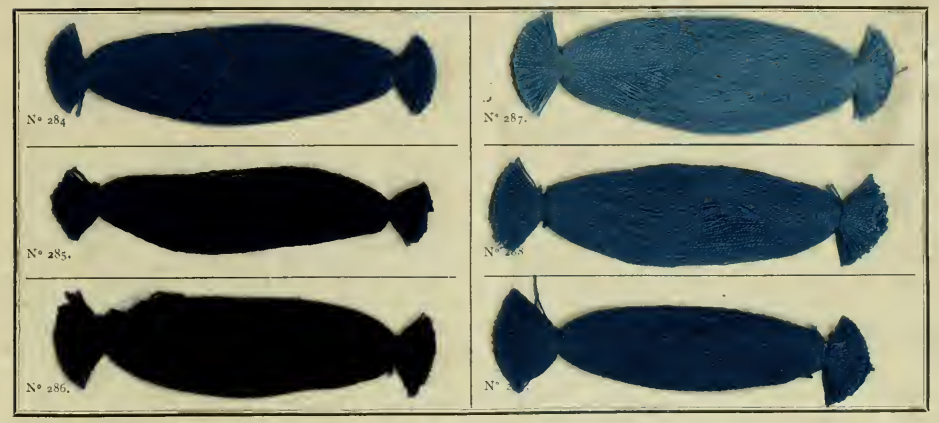
Plusieurs machines Jaumandreu fonctionnent en Espagne et en Angleterre, elles donnent toute satisfaction, comme le témoigne la lettre ci-dessous, adressée à MM. Planella par une grande usine allemande de matière colorantes :

MESSIEURS,

« Ayant eu l'occasion de voir fonctionner « votre appareil pour la teinture indigo sur « coton en écheveaux à la cuve à l'hydrosul- « fite, nous ne pouvons que vous féliciter « pour la manière très remarquable avec « laquelle il teint le coton sous tous les rap- « ports tant concernant la rapidité et l'éco- « nomie de l'opération que l'obtention de « nuances égales et aussi foncées que néces- « saire avec un nombre très court de pas- « sages. »

ECHEVEAUX DE COTON TEINTS EN INDIGO

1° *Avec la machine Jaumandreu.* 2° *Par le procédé habituel, à la main.*



N° 284. — Teint en un passage.
N° 285. — Teint en deux passages.
N° 286. — Teint en trois passages.

N° 287. — Teint en un passage.
N° 288. — Teint en deux passages.
N° 289. — Teint en trois passages.

SUR LA PRÉSENCE D'HUILES OU DE GRAISSES DITES MINÉRALES, DANS LES TEXTILES DESTINÉS A L'IMPRESSION ET A LA TEINTURE. INCONVÉNIENTS QUI EN RÉSULTENT

Par M. LÉON LEFÈVRE.

Les huiles extraites des pétroles, dites « huiles minérales », par opposition aux huiles végétales ou animales, sont d'un emploi de plus en plus fréquent dans l'industrie. Outre le graissage des machines, on les utilise aussi comme adoucissant dans les parements, dont on enduit les fils dans les tissages. Elles sont aussi utilisées, trop fréquemment, pour additionner, falsifier serait plutôt le mot propre, les huiles végétales ou animales.

Or, la présence de ces huiles ou graisses « minérales », pour conserver l'expression consacrée, ne vapas de sans graves inconvénients pour les opérations tinctoriales que subissent les textiles après le tissage. Des protestations se sont élevées dans les milieux intéressés contre les tisseurs, auteurs conscients ou inconscients d'un mal qui va grandissant.

En 1908, M. Michel, chimiste de la manufacture d'impression Besselièvre, à Maromme, près Rouen, saisit, de cette question, ses collègues du Comité de chimie de la Société indus-

trielle de Rouen, dans ses séances des 13 mars et 10 avril 1908 (1).

Il appelait l'attention de ses confrères sur la fréquence des accidents, en teinture et en impression, provenant de l'emploi, lors du tissage, de graisses ou huiles minérales, soit comme lubréfiants des métiers et machines, soit comme agents adoucissants ajoutés au parement dont on enduit les fils. Il insistait sur ce point important, que ces produits ne sont éliminés qu'imparfaitement par le blanchiment, et qu'ils forment réserve à la teinture, principalement à celle de l'indigo.

Il concluait en demandant que les tisseurs soient mis au courant des inconvénients qui peuvent résulter de l'emploi qu'ils font inconsidérément ou involontairement, sans le savoir (2), de produits qui, par la suite, sont causes de graves mécomptes du teinturier ou de l'imprimeur sur étoffes. Le Comité de chimie de Rouen, s'associant à l'avis de M. Michel, décidait qu'un tirage à part du procès-verbal serait adressé aux tisseurs.

Dans la séance du même Comité de chimie du 12 juin 1908 (3), M. Michel donnait connaissance à ses collègues des réponses des tisseurs, lesquels demandaient qu'on leur indiquât, pour le graissage de leurs métiers, une huile dont les taches n'auraient plus d'inconvénients au blanchiment.

Le Comité de chimie de Rouen, d'après le procès-verbal, ne pensa pas que ce fût là son rôle, sa seule intention étant de mettre en garde les tisseurs contre l'emploi de parements contenant des graisses minérales et pouvant causer, par la suite, de graves ennuis au blanchiment.

Depuis cette époque, rien sur cette question n'a paru dans les procès-verbaux nombreux du Comité de chimie de la Société industrielle de Rouen.

Cette année, c'est le Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse qui proteste ; on trouvera dans ce journal, page 354, le procès-verbal de la dernière séance du Comité de chimie.

Par la lecture des documents qu'il renferme, on verra que la question des taches d'huile minérale sur les tissus a pris, dans l'Est, un caractère d'acuité qui nécessite une solution ou une entente entre filateurs et teinturiers, pour résoudre le problème, en sauvegardant les intérêts en présence.

(1) Voir *Rev. Gén. des Mat. col.*, t. 12, 1908, pp. 145 et 178.

(2) Par suite de la falsification des huiles végétales avec des huiles minérales.

(3) Voir *Rev. Gén. des Mat. col.*, t. 12, 1908, p. 233.

En 1903, dans un mémoire présenté aux concours de la *Société industrielle de Mulhouse*, par un anonyme signant *Quo vadis*, il était recommandé d'ajouter du sulforicinate de soude aux lessives de blanchiment pour faire disparaître les taches de corps gras. Ainsi, dans le blanchiment par le procédé Mather Plat à la soude caustique, il était indiqué de mettre 1 litre et demi de sulforicinate par mètre cube de lessive caustique. L'auteur indiquait toutefois que sa méthode n'était pas applicable aux tissus fortement tachés de corps gras ; dans ce cas, il préconisait un foulardage après flambage, en huile pour rouge à 8 p. 100 et à 50° C., vaporiser à l'état mouillé pendant 1 heure et demi à un demi-atmosphère, laver à l'eau bouillante, puis blanchir comme d'habitude.

M. Albert Scheurer (1), qui eut à examiner le mémoire de *Quo vadis*, fait remarquer que le sulforicinate de soude, qui est un produit cher, n'est pas cependant suffisant pour enlever les fortes taches de corps gras, qui sont sans doute celles produites par le pétrole pur.

M. Albert Scheurer fit quelques expériences pour déterminer la valeur approximative de l'action du sulforicinate comparée à celle de l'oléique et de la colophane, dans les mêmes conditions. Leur conclusion fut que le sulforicinique n'agit pas mieux que l'oléique, leur mélange produirait un détachage meilleur. En tout cas, si les taches renferment 33 p. 100 de pétrole, elles sont totalement enlevées, celles renfermant 50 p. 100 de pétrole ne le sont pas.

Ces résultats expérimentaux expliquent qu'avec l'emploi de plus en plus marqué des produits dérivés du pétrole, les méthodes actuelles de blanchiment, même modifiées par addition de certains produits, restent inefficaces envers les taches de pétrole pur.

Le problème reste donc pour l'instant sans solution, mais il est posé de telle façon qu'il faudra bien qu'une solution intervienne.

La question est délicate, complexe et vaste ; elle n'est pas limitée, en effet, à l'industrie du coton ; celle de la laine est aussi atteinte par l'emploi des huiles de pétrole dans l'ensimage. Voici, en effet, le cas qui m'a été soumis :

En France, dans la région des Pyrénées, beaucoup de teintures sont faites pour les gens de la campagne, soit en laine filée, soit en drap. Les paysans producteurs de laine conservent, tous les ans, une certaine quantité de toisons pour leurs besoins personnels et ceux de leur famille. La laine est désuintée par le produc-

(1) Voir *Bull. Soc. ind. de Mulhouse*, 1903, p. 288, et *Rev. Gén. Mat. col.*, 1904, p. 49.

teur, lavée, et remise au filateur de campagne, qui la transforme en fil devant être, par la suite, tricoté ou tissé.

Les fils destinés à être tricotés sont remis au teinturier, pour être teints à la nuance choisie. Les fils destinés au tissage sont portés chez le tisserand pour être transformés en drap. Le drap tissé est alors remis au teinturier, pour être foulé, teint ou apprêté.

Or depuis quelque temps, par esprit d'économie, les filateurs de campagne, au lieu d'ensimer leur laine avec de la bonne oléine, facilement saponifiable par le carbonate de sodium, lui mélangent une certaine quantité d'huile minérale, qui leur coûte environ 40 francs les 100 kilogrammes au lieu de 70 francs que coûte l'oléine.

C'est cette opération, fructueuse pour le filateur, qui est une source d'ennuis pour le teinturier.

En effet, le foulage des draps tissés avec la laine ainsi ensimée, si bien fait soit-il, avec du carbonate de soude à 5° et 6°.B. et du savon, même en prolongeant sa durée pendant plusieurs heures, ne parvient pas à enlever toute l'huile minérale. Or de tels tissus prennent mal la teinture, surtout les noirs au campêche avec sels métalliques (sulfate de cuivre et sulfate de fer). Les teintes noires obtenues, lavées très soigneusement après teinture, dégorgent toujours ; de plus, le drap conserve un toucher poisseux et huileux.

J'ai eu en main un drap noir ; j'ai pu constater, en effet, qu'il dégorge sur le blanc d'une façon très sensible ; autrefois, avant l'emploi des huiles minérales pour le travail de la laine, cet inconvénient n'existait pas, les noirs au campêche étaient absolument indégorgeables.

J'ai conseillé à mon correspondant, d'abord de décliner toute responsabilité pour la solidité de la teinture du drap ou des filés qui auraient été traités par de l'huile minérale au cours de la fabrication.

Ensuite, comme il exerce la profession de dégraisseur, je lui ai conseillé de traiter ses draps ou ses filés comme de vulgaires vêtements usagés, et de leur faire subir, avant de les teindre, un nettoyage à sec, c'est-à-dire de les fouler avec de la benzine légère. Cela évidemment ne diminuera pas le prix de la teinture, mais, en toute sincérité, le filateur ne devrait-il pas payer ce supplément, puisque, pour en augmenter ses bénéfices, il cause de sérieux ennuis, le plus souvent sans remèdes, à son confrère industriel le teinturier.

IMPRESSION CHINAGE SUR COTON ET SUR LAINE DE NUANCES GRAND TEINT A LA NAPHTINE S

De plus en plus, l'industrie demande des couleurs solides, et non seulement solides aux lessives ménagères, mais réellement grand teint à l'air, la lumière, la sueur, et même l'eau de Javel.

La naphtine S (*Société Mat. Col. Saint-Denis*) permet d'obtenir une série de couleurs grand teint. Occupons-nous ici de l'impression et du chinage.

Cette couleur est bisulfitée et doit se dissoudre à tiède, ce qui n'est pas un ennui, d'autant plus qu'elle se dissout aisément. La naphtine S, poudre d'un gris jaunâtre, donne avec des mordants différents des nuances différentes.

Naphtine S et fer donnent vert.

Naphtine S et chrome donnent brun.

Naphtine S et cobalt donnent caroubier (orange rouge terne).

Naphtine S et zinc donnent jaune verdâtre.

Naphtine S et nickel donnent jaune doré.

Nous ne voulons retenir que le vert et le caroubier à la naphtine S, ces deux couleurs étant les plus solides.

Impression. — Vert à la naphtine S.

Pour 1 litre de couleur, prendre	Nuance pâle	Nuance foncée
Naphtine S	10 gr.	30 gr.
Acide acétique. . . .	5 cmc.	15 cmc.
Pyrolignite de fer . .	10 —	30 —
Gomme adragante en épaississant	400 —	400 —
Eau. Quantité suffisante pour.	1000 —	1000 —

On délaie la naphtine S avec une certaine quantité d'eau, on verse, en brassant, dans la quantité d'épaississant jugée nécessaire, ensuite on ajoute l'acide acétique et l'on tamise la couleur, on incorpore enfin le sel métallique et on complète le volume avec de l'eau. La couleur est nulle au moment de la préparation, et peu marquée pendant le chinage, elle se développe un peu au séchage, et totalement au vaporisage.

Caroubier à la Naphtine S.

Pour 1 litre de couleur, prendre :	Nuance pâle	Nuance foncée
Naphtine S	10 gr.	40 gr.
Epaississant de gomme adragante.	400 cmc.	400 cmc.
Sulfate de cobalt. . .	10 —	40 —
Acide acétique. . . .	5 —	20 —
Eau. Quantité suffisante pour compléter un litre.		

Préparer de même façon que pour le vert. L'acétate de cobalt fait un peu mieux que le sulfate, mais, vu la différence de prix et de rendement, je préfère ce dernier sel.

Le caroubier à la naphtine S a, en chinage, comparé au rouge d'alizarine vapeur, la même solidité, au lavage, au chlore, à la lumière.

Le vaporisage des chinés doit se faire avec peu de pression, un quart d'atmosphère, pendant 20 minutes au maximum.

Les bains se conservent très bien 10-15 jours, sans décomposition; la nuance du bain s'accentue, mais la solidité de la couleur imprimée avec vieux bain est tout aussi bonne.

Il est bon de nettoyer les rouleaux d'impression en cuivre après les heures d'arrêt, la couleur au pyrolignite de fer se décomposant par contact prolongé avec le cuivre.

Le caroubier au cobalt ne donne jamais de décomposition.

L'épaississant varie naturellement suivant le dessin. Je conseille la gomme adragante préparée suivant les indications données pour le chinage noir d'aniline oxydation (*Rev. Gén. des Mat. Col.*, mai 1910).

Pour la laine, remplacer l'acide acétique par l'acide tartrique.

M. UDE.

CONSÉQUENCES DE LA THÉORIE DE YOUNG (1)

Par M. A. ROSENSTIEHL.

En 1881 (2), j'ai eu l'honneur d'exposer devant la Société française de Physique le résultat d'expériences exécutées avec les disques tournants, faisant suite, pour ainsi dire, à celles présentées par J.-C. Maxwell, de 1855 à 1860 (3), aux sociétés royales d'Edimbourg et de Londres.

Ces recherches étaient dirigées en deux sens parallèles. Elles avaient pour objet d'accentuer la différence qu'il y a entre le mélange des matières colorantes, le mélange et les lumières colorées, en opposition avec le mélange des sensations colorées de même nom.

J'ai notamment montré que la différence entre le résultat du mélange des matières et celui des sensations est un phénomène bien plus général que ne le laissaient penser les observations de Newton (1704), de Plateau (1829), de Forbes (1849) et de Helmholz (1860), sur la formation du vert, obtenu par le mélange des matières jaunes et des matières bleues, alors que le mélange des lumières ou des sensations de même nom ne produit que du blanc.

Un fait, qui jusque-là avait échappé aux observateurs, c'est que la matière colorante, mélangée de matières blanches, est modifiée non seulement dans son degré de foncé, ce qui était connu, mais aussi dans sa nuance, et cela très notablement. Avec les matières noires incolores, le fait est plus accentué, et il est connu.

Le sens du phénomène est d'ailleurs le même pour tous les colorants. L'addition de matières incolores diminue l'absorption des rayons verts, et inversement la concentration du colorant fait disparaître les rayons verts, de sorte que la couleur de la matière colorante prise pure est toujours plus rouge que celle de ses mélanges avec matières incolores.

Les derniers rayons éteints par la matière, à mesure qu'on augmente l'épaisseur de la couche traversée par la lumière, sont les rayons rouges.

Le phénomène est maximum pour les matières orangées, jaunes et bleues; il est minimum pour les matières vertes et les matières rouges, ce qui est logique.

Une distinction plus subtile, mais tout aussi intéressante par ses conséquences, est la différence qui existe entre le mélange des lumières colorées et le mélange des sensations. Cette différence avait échappé jusque-là, et les ouvrages d'enseignement montrent tous des exemples de cette confusion : c'est que ce domaine se trouve sur la limite entre la physique et la physiologie. Cette confusion se fait depuis Newton jusqu'à nos jours.

J'ai montré en 1881 (1) qu'il existe physiquement un nombre indéterminé de lumières blanches, binaires ou ternaires, ou plus compliquées. Physiologiquement ces lumières blanches produisent la même sensation.

D'après l'hypothèse d'Young, cette sensation est ternaire (2). Mon but est de montrer qu'il existe une sensation de blanc binaire, non signalée par les auteurs.

I. — Le blanc binaire.

On sait que le mélange de deux sensations colorées non complémentaires produit à la fois du blanc et une troisième couleur. L'examen attentif de ce fait montre que l'intensité de coloration de la couleur produite est toujours inférieure à la moyenne des deux composants, et peut s'abaisser

(1) Mémoire présenté à la *Société française de physique*, dans sa séance du 21 janvier 1910, et publié dans le *Journal de physique théorique et appliquée* de juin 1910.

(2) Bulletin des séances de la Société française de physique, p. 166, année 1881.

(3) Maxwell, *Experiments of colour* (*Transactions of the Royal Society of Edinburg*, vol. XXI, pp. 275-298; — *Edinburgh new. phil. Journal*, IV; 1856; — Abstr. from *British Association for the Advancement of Science*, Cheltenham, pp. 5-12, août 1856; — *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. X, pp. 404-409; mars 1860).

(1) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 1275.

(2) Thomas Young, *Lectures of natural philosophy*, t. I, p. 440.

à un minimum égal à la moitié de cette moyenne. Ce qui disparaît comme sensation colorée se retrouve comme blanc binaire mélangé à cette couleur.

Démonstration expérimentale (1). — Une conséquence importante de la théorie d'Young, c'est qu'à la vue d'une surface blanche l'œil éprouve, à son insu, les trois sensations colorées primaires, dans leur plus grande intensité, pour un éclairage déterminé.

Si à cette donnée on ajoute la condition que la sensation du blanc résulte de l'excitation *égale* des trois sensations fondamentales, le blanc devient l'unité de mesure pour ces trois couleurs, dont chacune représente alors, en intensité, le tiers de celle du blanc. Cette dernière intensité peut être mesurée, d'une façon précise, à l'aide des disques tournants. Elle est définie par l'angle du secteur blanc qui reproduit un gris identique d'aspect avec celui obtenu par le mélange des trois sensations colorées.

Première expérience. — La surface d'un disque est recouverte par trois secteurs colorés représentant les couleurs qui s'approchent le plus des sensations primaires, c'est-à-dire l'orangé, le troisième jaune vert et le troisième bleu du cercle chromatique de Chevreul. Les teintures ont été faites aussi belles qu'il est possible de les obtenir actuellement avec les matières colorantes fabriquées par l'industrie chimique. Les angles du secteur nécessaires pour produire le blanc sont les suivants :

Orangé.	50°	= 50° de blanc.
Troisième jaune vert . .	122°	
Troisième bleu	188°	

Ces couleurs sont, on le voit, d'une grande inégalité d'intensité de coloration. Mais il est aisé d'en faire trois autres qui puissent donner le blanc avec des secteurs de 120° pour chaque couleur, c'est-à-dire des couleurs d'égale intensité de coloration. Il faut pour cela diminuer l'intensité de l'orangé et du troisième jaune vert et les ramener à celle du troisième bleu, qui est la plus faible des trois.

On a alors pour l'orangé :

$$\frac{50 \times 360}{188} = 95^\circ \qquad (a)$$

secteur d'orangé qui, mis en rotation devant l'orifice noir, produira la couleur cherchée.

De même pour le troisième jaune vert on aura :

$$\frac{122 \times 360}{188} = \text{secteur de } 233^\circ \qquad (b)$$

On copie avec des matières colorantes l'aspect du disque et on obtient ainsi les couleurs d'intensité de coloration voulue. Mais une difficulté pratique se présente (que j'ai signalée il y a trente ans déjà), c'est que l'aspect de ces couleurs, telles qu'elles résultent de la rotation du secteur coloré devant l'orifice noir, ne peut être imité par les matières colorantes dont nous disposons. Ce que nous pouvons reproduire par la copie, ce sont des couleurs plus ternes et plus claires. Il faut ajouter au secteur coloré un petit secteur blanc, qui éclaircit l'aspect du disque. Cette addition a l'inconvénient d'augmenter l'intensité lumineuse totale, en ajoutant à la sensation colorée celle du blanc ternaire; mais elle est indispensable pour la reproduction exacte de l'aspect du disque.

Deuxième expérience. — A l'aide des trois couleurs, *a*, *b*, *c*, on compose un disque formé par des secteurs de 120° de chacune d'elles.

En mettant en rotation, on constate la formation d'un gris, qui, d'autre part, peut être obtenu par la rotation rapide d'un secteur de 70° de blanc.

Ce qui veut dire que le blanc surajouté pour les raisons indiquées ci-dessus est de (70 — 50), soit 20°, quantité qui se répartit entre le nouveau type d'orangé et de troisième jaune vert.

Troisième expérience. — On compose un disque avec secteurs égaux des couleurs *a* et *c* de troisième jaune vert et troisième bleu, et on copie l'aspect du disque avec des matières colorantes, soit *d* cette couleur. C'est un vert bleu complémentaire de l'orangé *b*.

Quatrième expérience. — A l'aide de cette couleur *d* et de sa complémentaire l'orangé, etc., on détermine par tâtonnement les angles des secteurs qui forment un gris incolore, que, d'autre part (1), on cherche de même à reproduire par un secteur blanc tournant devant l'orifice noir. On trouve :

$$239^\circ\, d = 121^\circ\, b = 70^\circ \text{ blanc}$$

ou sensiblement :

$$240^\circ\, d + 120^\circ\, b = 70^\circ.$$

Discussion. — On remarquera qu'il a fallu un secteur *d*, double du secteur *b*, pour avoir un mélange incolore, ce qui indique que la couleur *d* est d'une *intensité de coloration moitié de celle de b*. En général, l'intensité de coloration des mélanges sera toujours plus petite que celle de la moyenne des deux composantes. Malgré cette diminution considérable de la coloration, rien n'a disparu comme sensation lumineuse; car *ce qui s'est perdu comme coloration se retrouve comme intensité lumineuse totale*, ainsi que le prouve le chiffre de 70° trouvé pour l'angle du secteur blanc, qui est en effet le même dans l'expérience 3 que dans l'expérience 1. On conclut de là qu'à côté de la couleur *d* il s'est formé du blanc, et la somme des deux espèces de sensations est la même dans les deux cas.

Si, à la place des trois couleurs *a*, *b*, *c*, nous substituons par la pensée, trois couleurs A, B, C, représentant les sensations fondamentales, avec l'intensité de coloration qu'elles possèdent dans le blanc vu par le même éclairage, chacune d'elles représentera 1/3 de l'intensité du blanc pris comme unité.

(1) *Comptes rendus*, t. CL, p. 235.

(1) *Bulletin de la Soc. ind.*, Rouen, 1882, pp. 387-389, et *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1412.

La couleur D, complémentaire de B, possédera une intensité de coloration moitié, c'est-à-dire 1/6 du blanc ; et en outre elle sera mélangée d'une sensation lumineuse incolore, dont l'intensité est aussi de 1/6, de telle sorte que la somme des sensations éprouvées par l'œil, à la vision de la couleur *d*, sera de 1/3 ; c'est-à-dire la même intensité lumineuse totale que celle de chacune des trois couleurs primaires. Ces résultats se traduisent aisément par une figure géométrique.

Diagramme. — Le point O (fig. 1) représentera, non pas le *blanc*, mais l'absence totale de toute sensation lumineuse, colorée ou non. C'est le noir absolu.

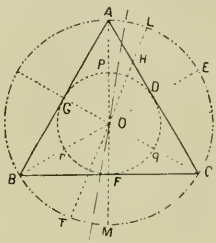


Fig. 1.

(Cette conception diffère du tout au tout de celle de Maxwell, qui sera examinée plus loin.)

De ce point partent trois lignes, distantes de 120°, OA, OB et OC, représentant les trois sensations fondamentales considérées comme équidistantes à la vue. Ces lignes auront des longueurs proportionnelles aux intensités de coloration ; c'est-à-dire que leur longueur sera en raison inverse des angles des secteurs produisant la sensation du blanc.

Dans le cas particulier, nous avons ramené les intensités des trois couleurs à être égales entre elles (ce qui nous a été facile à l'aide des disques tournants). Les trois lignes auront donc même longueur, et OA, OB et OC représentant l'intensité de coloration, elles constituent trois rayons d'une même circonférence.

Les points A, B, C seront aussi les trois sommets d'un triangle équilatéral. Une couleur binaire H trouvera sa place sur le côté AC du triangle ABC. Les distances AH et HC seront en raison inverse des angles des secteurs qui auront servi à produire la couleur binaire H. L'intensité de coloration de cette couleur est représentée par la ligne OH. Cette intensité dépendra de la position de H. Elle sera maximum au point A, c'est-à dire de 1/3.

Elle sera minimum au point D, placé au milieu de A et de C ; elle sera de 1/6.

Mais l'intensité lumineuse totale de H sera restée la même, c'est-à-dire de 1/3. Elle sera donc représentée par un rayon tel que OL, et l'intensité de la sensation du blanc binaire produite par le mélange sera égale à OL — OH, c'est-à-dire HL. Sensation qui est nulle au point A, et maximum au point D, où elle sera de 1/6 ; en continuant à déplacer H dans la direction de C, elle décroîtra de nouveau, pour être nulle au point C.

On voit par là que la construction et l'expérience sont d'accord. Il en résulte que, si les sensations primaires peuvent être définies par un point unique, il *en faut deux pour définir les couleurs binaires*.

Le premier, placé en H sur les côtés du triangle, donne à la fois la nuance et l'intensité de coloration ; le deuxième, placé en L, sur la circonférence du cercle circonscrit, correspond à l'intensité lumineuse totale. La ligne OL est un rayon. OL est donc une grandeur constante pour le système A, B, C, et égale à 1/3 de l'intensité du blanc.

La table des couleurs ne représente donc pas uniquement la forme d'un triangle, mais celle d'un triangle inscrit dans un cercle. Elle doit cette forme à la production du blanc binaire, conséquence de la théorie d'Young ; cette production a échappé à Maxwell, et il ne pouvait en être autrement, étant donnée la construction géométrique à laquelle il a eu recours pour traduire les résultats de ses expériences (1).

II. — La construction chromatique dans l'espace.

On a vu dans ce qui précède que, quand on n'envisage que le mélange de deux sensations primaires, le lieu des intensités de coloration se trouve sur le périmètre d'un triangle et celui des intensités lumineuses totales sur le cercle circonscrit. Mais la grande majorité des couleurs que la nature nous montre, ou que les arts savent reproduire, sont le résultat de l'excitation de trois sensations colorées primaires. C'est-à-dire qu'à la sensation binaire colorée vient s'ajouter une sensation ternaire incolore, celle du blanc.

Ce n'est plus alors dans un plan que l'on peut caser les diverses sensations lumineuses colorées, que l'œil peut éprouver pour un éclairage donné.

L'arrangement qui leur assure, à toutes, une place devient une figure dans l'espace. Les divers auteurs qui se sont occupés de la question ne semblent pas avoir connu le fait de la formation du blanc binaire ; car ils n'en ont pas tenu compte.

Lambert, qui le premier a tenu compte de la place du noir, a adopté la forme d'une pyramide (2) et placé le noir au milieu de la base. Rood (3) lui donne la forme d'un cylindre pouvant se transformer en un cône, par suppressions, et même en deux cônes semblables réunis par leur base ; et Chevreul a conçu une construction hémisphérique.

Par voie de déduction, nous avons montré que la base de la figure est un triangle équilatéral inscrit dans un cercle.

Le centre du cercle est le noir parfait. Ce dernier, représentant l'absence totale de toute sensation lumineuse, représente aussi, à plus forte raison, l'absence de toute coloration.

La sensation du blanc, qui implique aussi l'absence de coloration, trouvera donc sa place surune

(1) *Comptes rendus*, t. CL, p. 235.

(2) Helmholtz, *Optique physiologique*, éd. française, p. 372 ; — J.-H. Lambert, *Beschreibung einer Farbenpyramide*, Berlin, 1772.

(3) Rood, *Théorie scientifique des couleurs*, p. 185.

ligne partant du point O, et normale au plan du triangle ABC. Cette ligne constitue l'axe de la figure. Sa longueur est limitée par la définition qui fait du blanc la somme de toutes les sensations colorées que l'œil peut éprouver pour l'éclairage donné, c'est-à-dire la somme de AO + BO + CO. Cet axe aura en conséquence une hauteur égale à trois rayons.

Au sommet O', la sensation lumineuse est à son maximum, mais incolore. Cette sensation baissera graduellement d'intensité à mesure que l'on se rapprochera du point O, où elle sera nulle. La ligne O'O représente donc toute l'échelle des gris partant du blanc en O' et aboutissant en O au noir absolu.

La ligne AO' sera à son tour le lieu des points qui représentent les couleurs intermédiaires entre la couleur A et le blanc O'.

Le raisonnement est le même pour B et pour C. La coloration sera maximum au point A et nulle au point O'; l'intensité lumineuse totale ira en croissant depuis A, où elle est de 1/3, jusqu'au sommet O'. où elle est égale à l'unité.

Dans la pratique, à chaque point de la ligne AO, la couleur sera définie par les angles des secteurs de couleur A et du secteur blanc qui servent à la reproduire (fig. 2). Soit a cette couleur, elle est obtenue avec couleur A, n degrés et avec un secteur blanc de $(360 - n)^\circ$.

Sa place sur la ligne AO' sera à une distance de A représentée par $\frac{360 - n}{360}$ et à une distance de $\frac{n}{360}$ du sommet O'. Car les distances comptées à partir des extrémités seront toujours en raison inverse des angles des secteurs correspondants.

Les couleurs binaires étant représentées par deux points placés sur le même rayon : l'un H, situé à l'intersection du rayon et de l'un des côtés du triangle ; l'autre L, placé sur la circonférence, la ligne HO' sera la place des intermédiaires entre la couleur H et le blanc en O'. Elle fait partie de la pyramide O'ABC, et la ligne LO' représentant les intensités lumineuses totales fait partie du cône enveloppant.

Toutes les couleurs qui peuvent se concevoir pour un éclairage donné trouvent leur place dans cette figure, depuis le noir absolu jusqu'au blanc parfait, en passant par le maximum de coloration que l'œil puisse éprouver, et qu'il éprouve en réalité inconsciemment à la vue d'une surface blanche. Aucune des matières colorantes dont nous puissions actuellement disposer ne peut nous donner des couleurs de l'intensité de AO, qui reste un idéal.

Les plus belles matières colorantes ne nous ont donné, ainsi qu'on l'a vu plus haut, en les disposant sur un disque, de manière à obtenir par sa rotation un gris parfaitement incolore, qu'un secteur blanc de 50° ; tandis que, théoriquement, on devrait obtenir un gris de 120°.

La place de ces couleurs se trouve en conséquence à l'intérieur du triangle ABC. On peut se figurer une série de triangles plus petits inscrits dans ABC, correspondant à des couleurs d'une intensité de coloration plus petite que OA.

Ces couleurs correspondent aux couleurs rabattues du cercle de Chevreul, et leur intensité de coloration peut décroître jusqu'en O, le lieu du noir absolu.

Il y a une classe de couleurs, comprise dans cette construction, qui est particulièrement intéressante au point de vue des application aux arts décoratifs ; ce sont les

Couleurs d'égale intensité de coloration. — Ce sont elles qui forment les camaïeux parfaits.

En pratique, on les obtient en composant un disque avec un secteur coloré d'un angle α et des secteurs blancs dont l'angle peut varier depuis 0° jusqu'à $360^\circ - \alpha$. On met ce disque en rotation rapide devant l'orifice noir qui, dans nos expériences, représente le noir, absolu.

Ces couleurs sont d'autant plus foncées que le secteur blanc est plus petit et d'autant plus claires que le secteur blanc est plus grand. Mais qu'elles soient claires ou foncées, leur intensité de coloration est la même pour toutes celles qui sont obtenues avec le même secteur coloré ; seule, l'intensité lumineuse totale est différente. Et non seulement toutes les teintes dérivées ainsi d'une même couleur franche ont même complémentaire, mais celles qui dérivent d'un même secteur d'angle constant produisent avec la complémentaire commune un gris incolore, avec un secteur qui est le même pour tous les tons : ce qui change, c'est la hauteur de ton du gris obtenue : le secteur blanc représentant chacun de ces gris est d'autant plus grand que ce ton est plus clair, et d'autant plus petit que le ton de la couleur est plus foncé. Elles sont équivalentes entre elles au point de vue de la coloration et peuvent se substituer à surface égale dans les coloris. Leur emploi produit des effets intéressants autant par leur harmonie que par leur nouveauté. Car, ainsi que je l'ai démontré autrefois, on ne peut les obtenir qu'en éclaircissant par une matière blanche la couleur d'une matière colorante. Le seul moyen de préparer ces camaïeux consiste à copier l'aspect des disques tournants composés comme il vient d'être dit.

Dans la construction chromatique (1) (fig. 2), ces couleurs sont placées sur des lignes parallèles à l'axe OO'.

Leur intensité de coloration est représentée par rO (fig. 1 et 2), et leur intensité lumineuse totale par rO + OO''. Si rO reste constant, OO'' peut varier. Les limites sont : minimum zéro, maximum OO''. — Or plus rO devient petit (il peut varier depuis O, jusqu'en rO), plus OO'' peut devenir grand ; la limite est OO' ; dans ce moment la sensation colorée est nulle, mais l'intensité lumineuse totale a atteint son maximum pour l'éclairage donné ; elle est alors le blanc parfait.

Pour l'ensemble des couleurs d'un même cercle chromatique (cercle FGD), les couleurs de même

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 383; 1878.

intensité de coloration sont placées sur les généra-

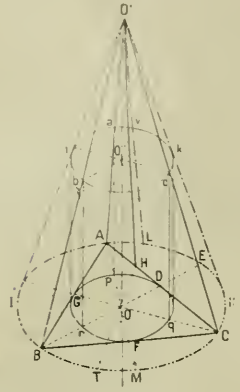


Fig. 2.

trices du cylindre FGD*abc*, dont la hauteur et le diamètre peuvent varier entre les limites assignées par la construction.

III. — La construction de Maxwell.

La construction chromatique que nous venons de décrire diffère notablement de celle de Maxwell (1) en ce qu'elle donne une place au noir absolu.

Et il est intéressant d'examiner les conséquences de cette conception.

Le but de Maxwell a été de « comparer exactement toutes les variétés des couleurs visibles, de représenter les résultats de l'expérience par des chiffres, et de déduire de ces chiffres certaines lois de la vision ». Or ce but, Maxwell l'a atteint d'une manière brillante.

Il est le premier qui ait mis de la précision dans les études et dans le langage relatifs aux couleurs; il est arrivé aux conclusions suivantes, sur lesquelles on est heureux de s'appuyer, quand on fait des recherches dans la même direction.

Maxwell est arrivé à conclure :

1° « Que l'œil humain est capable d'estimer la ressemblance de couleur avec une précision souvent très grande;

2° « Que le jugement ainsi formé est déterminé, non par l'identité des couleurs, mais par une cause résidant dans l'œil de l'observateur;

3° « Que les yeux des différents observateurs varient quant à leur sensibilité, mais concordent entre eux de si près qu'il ne peut y avoir de doute que la loi de la vision des couleurs est identique pour tous les yeux normaux. »

Il résulte de ce texte que Maxwell s'est bien placé sur le terrain physiologique dans l'interprétation des faits constatés par lui.

(1) *Comptes rendus*, t. CL, p. 235.

Mais sa représentation graphique ne montre pas les conséquences de la théorie d'Young que nous venons d'exposer.

Et elle doit cette imperfection à une hypothèse que, dès le début, Maxwell a adoptée comme base de sa construction, sans d'ailleurs ni l'énoncer, ni la justifier. Il commence par choisir trois couleurs, telles que, par leur mélange deux à deux, on puisse produire « passablement » les couleurs binaires.

Il fait observer qu'on ne peut prendre comme primaires le jaune et le bleu, qui sont complémentaires et ne peuvent produire aucune couleur intermédiaire. Il remplace le jaune par du vert (le vert de chrome), prend un bleu un peu violacé (l'outremer) et un rouge un peu orangé (le vermillon).

Et, par une expérience faite avec disques tournants, il détermine l'angle des secteurs des trois couleurs nécessaire pour obtenir un gris neutre, que, d'autre part, il reproduit avec des secteurs blancs et des secteurs noirs. La mesure des angles lui donne une équation qu'il traduit par un triangle équilatéral.

Les trois sommets équidistants représentent l'équidistance à la vue des trois couleurs choisies par lui. En ceci il n'y a pas d'arbitraire : la condition de l'équidistance ressort de la définition même.

Puis il fait une hypothèse, en assignant arbitrairement une *même intensité de coloration* à ses trois types colorés, qui, on le voit à première vue, sont d'une intensité si inégale. En conséquence de cette hypothèse, pour trouver la place du blanc, il a dû recourir au procédé de Newton, et placer ce blanc au centre de gravité d'un système dans lequel la quantité de chaque couleur est représentée par des poids.

Ces poids sont proportionnels aux angles des secteurs qui expérimentalement concourent à la formation du blanc.

Ces angles étant fort inégaux, parce que l'intensité des colorations des trois couleurs est en réalité

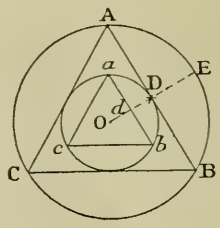


Fig. 3. — Le point D est sur le périmètre du triangle ABC et définit l'intensité de coloration de la couleur OE. Mais il est aussi sur la circonférence *abc* et correspond à l'intensité lumineuse totale de la couleur, dont O*d* représente l'intensité de coloration.

très différente, le centre de gravité se trouve placé quelque part à l'intérieur du triangle, et fort loin du centre de la figure.

Il résulte de cette conception ceci : c'est que, pour trois couleurs qualitativement identiques, comme celles de notre expérience 1 et 2, mais différentes par l'intensité, on aurait dans cette construction des distances angulaires différentes, pour chacun des deux systèmes. Ce qui est un grand inconvénient, et cette circonstance a empêché Maxwell de reconnaître l'existence du blanc binaire et les conséquences qui en découlent.

Car non seulement une couleur binaire ne saurait être représentée par un point unique, mais un point unique peut appartenir à deux couleurs différentes.

Chaque point peut être à la fois sur une circonférence et sur le périmètre d'un triangle inscrit — Notre but étant d'examiner de plus près les conséquences de l'hypothèse d'Young, nous avons été conduit logiquement à adopter une construction traduisant les faits nouveaux observés par nous (fig. 3).

IV. — Le cercle chromatique.

Les conséquences de la théorie d'Young présentent donc le diagramme des couleurs projeté dans un plan comme un triangle inscrit dans un cercle Les couleurs correspondant aux sensations fondamentales occupent les sommets, et les couleurs binaires les côtés du triangle. Il résulte de là que l'intensité de coloration de ces couleurs, étant représentée par la distance qui les sépare du point O, varie depuis le maximum 1/3 OA jusqu'au minimum 1/6 OD, qui est l'intensité de coloration des complémentaires des couleurs primaires.

De plus, l'intensité lumineuse totale étant la même pour toutes ces couleurs est représentée par le rayon du cercle.

Elle est constante pour toutes les couleurs binaires du système et toujours plus grande que l'intensité de coloration.

La différence OL — OH est constituée par le blanc binaire, dont la mesure est donnée par la longueur HL, qui varie depuis O (au point A) jusqu'à 1/6. C'est-à-dire que les couleurs sont lavées de blanc, et celles qui le sont le plus sont les complémentaires des trois couleurs primaires.

Cet aspect et cette disposition, donnant des couleurs d'intensité de coloration variable et inégalement lavées de blanc, sont moins intéressants pour la pratique qu'une collection de types de couleurs ayant toutes même intensité de coloration.

L'ensemble possède alors nécessairement la forme d'un cercle, et le plus grand que l'on puisse concevoir théoriquement est le cercle inscrit tangent aux côtés du triangle.

L'intensité de coloration maximum est alors de 1/6.

On est obligé de ramener l'intensité des couleurs primaires de la valeur de 1/3 à celle de 1/6, c'est-à-dire qu'il faut les rabattre de moitié et rabattre d'une manière correspondante toutes les couleurs binaires.

Un cercle chromatique de cette intensité ne peut pas être exécuté faute de matières colorantes pouvant représenter ces couleurs. Ce sera toujours un cercle d'un rayon plus petit que OD (fig. 1).

Mais de combien plus petit ?

Dans l'état actuel de la question, on ne peut répondre avec précision. En effet, l'intensité de coloration est mesurée par rapport au blanc. Le blanc ne peut être obtenu que par un couple de couleurs complémentaires ; et alors l'angle du secteur blanc représente l'intensité lumineuse totale du couple et non celle de la coloration de chacune des deux couleurs. Cet angle est la somme de trois espèces de blanc :

1° La lumière blanche diffusée par la surface colorée ;

2° Le blanc binaire, inhérent à la couleur ;

3° Le blanc ternaire surajouté au moment du rabat.

Or ce dernier seul est connu ; le premier, pour l'instant, ne peut être mesuré, et par conséquent le deuxième, qui ne peut être obtenu que par différence, l'est également, et on ne peut actuellement pas même savoir quelle est l'intensité de coloration d'un couple. Tout ce que l'on peut constater, c'est que l'intensité lumineuse totale, obtenue par le mélange de nos plus belles couleurs teintes sur laine par exemple, est représentée par un secteur blanc de 50°, tandis (expérience 1) que la théorie demande 120°. L'intensité lumineuse totale des couleurs du cercle chromatique (1) que nous avons exécuté selon la théorie d'Young n'est que des 5/12 de la théorie. L'intensité de coloration est nécessairement encore plus éloignée de la limite.

Il n'a pas été possible pour l'instant d'aller plus loin : et cela, parce que l'on s'est posé la condition de l'égalité parfaite de l'intensité de coloration de tous les couples du cercle.

Si nous possédons des rouges, des orangés, des jaunes et des jaune vert très beaux et d'une grande intensité de coloration, nous manquons par contre de bleus et de violets équivalents.

Et, pour se mettre au niveau des couleurs les moins intenses, on est obligé de rabattre les plus belles. Ceci donne au cercle chromatique que nous avons exécuté un aspect très différent de celui des cercles exécutés par les teinturiers, et que l'on voit dans les expositions.

Là l'artiste s'applique à employer les couleurs les plus vives qu'il peut se procurer. Tel est ce cercle chromatique exécuté, sur soie, par la maison Meister, Lucius, à Hoechst-sur-Main, et qui représente certainement ce que l'on peut exécuter de plus brillant avec les matières colorantes les plus connues, celles du goudron de houille. Dans ce cercle, le rapport des intensités de coloration est, par exemple, pour le couple vert-bleu-orangé, de 1 à 6. De semblables différences d'intensités se constatent pour le cercle chromatique de Chevreul, où il n'y a qu'un seul couple pour lequel il y ait

(1) Ce cercle a été présenté par M. Violle à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 17 mai 1909, et à la Société française de Physique par l'auteur, dans la séance du 21 janvier 1910.

égalité d'intensité pour les deux couleurs, c'est le couple vert-violet. Pour tous les autres, le côté du rouge, du jaune est toujours plus intense que le côté de leurs complémentaires.

Le cercle chromatique nouveau forme une collection de 24 couleurs ou de 12 couples de couleurs complémentaires, qui sont autant que possible d'égale intensité de coloration.

C'est-à-dire que les deux couleurs, étant fixées sur un disque, produisent la sensation du blanc, quand elles occupent chacune la moitié de la surface du disque.

L'angle du secteur blanc obtenu devrait être rigoureusement le même pour tous ces couples. Mais cette condition est la plus difficile à remplir de toutes les trois qu'on s'est imposées. Le secteur blanc varie en réalité de 40° à 60° et est en moyenne de 50°. Cette différence se traduit à la vue par un aspect plus ou moins foncé de l'une des deux couleurs du couple.

Enfin on s'est imposé une quatrième condition, c'est la distance angulaire régulière des couples. Elle est de 15°. Comme on doit s'y attendre, cette condition n'a été réalisée que d'une manière approchée ; il y a des couples pour lesquels la distance n'est que de 10°; pour d'autres, et c'est le plus grand nombre, elle est rigoureuse. Et il faudrait remplacer les couples trop rapprochés. Mais le travail est difficile. Il a fallu tant de teintures pour atteindre l'approximation voulue, que finalement, et pour conclure, on s'est contenté du résultat obtenu. Car cette condition d'équidistance angulaire n'est qu'une satisfaction de l'esprit. L'essentiel pour la pratique est que les couleurs d'un couple soient complémentaires. Toutes les autres conditions sont d'autant moins importantes, que, par mesure directe, on peut connaître pour chaque couple : 1° les intensités relatives ; 2° l'intensité lumineuse totale, et 3° la distance angulaire, conditions intéressantes à connaître, mais nullement indispensables dans la pratique.

Quelle est la place exacte de ce cercle dans la construction dans l'espace?

C'est là encore une question sans intérêt pratique immédiat. Les inégalités constatées par la mesure directe à l'aide des disques tournants permettent d'affirmer que ce cercle ne se place pas rigoureusement dans un plan, mais que seule sa projection dans ce plan peut être connue.

Par suite aussi des inégalités d'intensités de coloration, sa forme n'est pas rigoureusement celle d'un cercle. Elle est celle d'une courbe fermée très voisine et dont le périmètre est légèrement ondulé. Il faut le considérer simplement comme une collection de couples complémentaires, dont les composants ont sensiblement même intensité de coloration et comme une première approximation. Il suffit pour guider les artistes dans leurs applications aux coloris décoratifs. Mais au point de vue où nous sommes placés, celui de la science de la couleur, il n'est pas nécessaire d'exécuter ni le cercle chromatique, ni la construction chromatique dans l'espace.

Le diagramme (fig. 1) suffit à tous les besoins, il permet de résoudre tous les problèmes relatifs au mélange des sensations colorées. Il permet de déterminer les intensités de coloration, les distances angulaires.

Il permet d'analyser une couleur quelconque, de trouver sa complémentaire, et de là calculer les angles des secteurs colorés et des secteurs blancs, qui reproduisent cette couleur par une expérience synthétique, rien que par des expériences exécutées avec les disques tournants, expérience dont les données numériques servent de base à des calculs. Ces calculs sont simplifiés par des mesures prises sur la figure géométrique. Pour donner un intérêt général aux chiffres obtenus, il n'est pas nécessaire de posséder un grand nombre de types colorés teints à l'avance :

Il suffit de posséder cinq données, savoir : le noir absolu, le blanc (au sulfate de baryte) et trois étalons colorés, correspondant aux sensations fondamentales. Sur ces cinq, deux : le blanc et le noir, peuvent être reproduits en tout temps et en tout lieu, identiques à eux-mêmes. Il n'en est pas de même des étalons colorés, dont la fabrication ne donne pas des résultats suffisamment constants. Il faut s'en rapporter à des types fixés par convention.

L'expérience a montré qu'en opérant à la lumière diffuse du jour, entre 10 heures du matin et 4 heures du soir, on obtient des résultats numériques suffisamment constants.

En effet, les disques qui ont servi en 1875 à Mulhouse, en 1881 à Paris, donnent encore aujourd'hui, dans les limites indiquées, les mêmes chiffres. Les résultats sont assez indépendants du temps et du lieu pour acquérir une valeur générale.

Et si l'on voulait procéder à une classification des couleurs et à leur définition, on pourrait le faire, si le besoin s'en faisait sérieusement sentir.

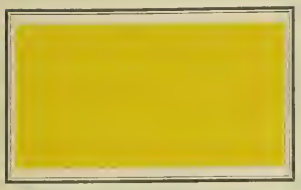
NOUVELLES COULEURS

VIOLETS A L'ACIDE : ÉRIOCYANINE A. — ERIOVIOLET B et RL. — VIOLET ACIDE 5 B EXTRA. — VIOLET ACIDE RV *J.-R. Geigy*.

(*Éch. n°s* 249 à 252 et 255 à 260.)

L'*ériocyanine* A est le plus bleuâtre de ces violets à l'acide, elle est très soluble, très solide à l'alcali et égalise très bien.

Le *violet acide* 5 *B extra* donne des nuances pures et vives d'une assez bonne solidité à la lumière et très solides au foulon. Il s'emploie aussi en combinaison avec des colorants au chrome, qui lui communique une solidité à la lumière excellente. Il possède aussi la propriété de tirer sur laine en bain neutre, d'où son application dans la teinture des tissus mi-laine, pour couvrir la laine.



N° 267. — Jaune hansa G [*M.*].

N° 268. — Gris hélindone BB [*M.*].

N° 269. — Brun thiogène 3 R [*M.*].

N° 270. — Brun anthra au chrome 2 G [*L.*]

N° 271 — Violet Victoria RL (2 0/0) [*M.*].

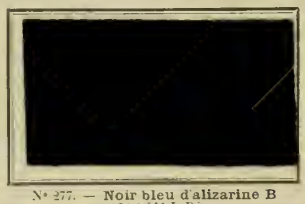
N° 272. — Brun anthra au chrome 2 R [*L.*].

N° 273. — Noir dianile special BSV [*M.*].

N° 274. — Violet dianile BE (2 0 0) [*M.*].

N° 275. — Noir dianile spécial BS [*M.*].

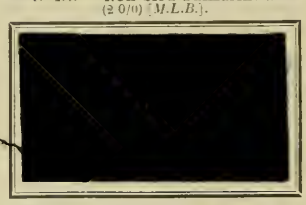
N° 276. — Gros bleu thiogène BR [*M L.B.*].



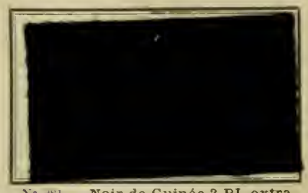
N° 277. — Noir bleu d'alizarine B (2 0/0) [*M.L.B.*].

N° 278. — Gros bleu thiogène B [*M.L B.*].

N° 279. — Noir amine 4 BD (6 0,0) [*A.*].

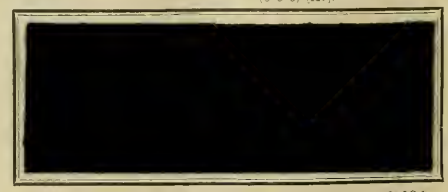


N° 280. — Noir bleu chromate B [*C.*].



N° 281. — Noir de Guinée 3 BL extra (6 0 0) [*A.*].

N° 282. — Noir anthracène au chrome PBB (8 0,0) [*C.*].



N° 283. — Noir anthracène au chrome PPT (8 0 0) [*C.*].

Le *violet acide RV* est très soluble, mais plus rouge que le violet précédent ; il tire aussi en bain neutre et se prête, par conséquent, également à la teinture de la laine dans les tissus mi-laine, il égalise moins bien que l'*ériocyanine A*. Sa solidité au foulon suffit aux exigences de la pratique, sa résistance à l'eau, au décatissage et au soufre est très bonne. Il convient pour nuancer les colorants au chrome, avec lesquels il fournit des tons très solides à la lumière et au foulon. L'action du chrome n'altère pas la nuance.

L'*érioviolet B* est bien soluble, il unit bien ; en combinaison avec l'*érioviridine B* ou le *vert ério*, il fournit des bleus marine nourris.

L'*érioviolet RL* est bien soluble, égalise bien et forme des nuances très solides à la lumière, aux alcalis, au frottement et au décatissage ; par contre, il n'est pas solide au soufre.

Jaune hansa G (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch. n°* 267.)

C'est un colorant insoluble à l'eau, fournissant des pigments pour papier peint, pour couleur d'impression ou couleur à l'huile, etc. Sa solidité à la lumière est excellente.

Gris hélindone (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch. n°* 268.)

Voir *R. G. M. C.*, numéro du 1er novembre 1910, p. 315.

Brun thiogène 3 R (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch. n°* 269.)

Cette nouvelle marque fournit un brun rougeâtre couvrant bien, ayant une bonne solidité à la lumière, au lavage, au foulon et au bouillon. Il ne tient pas au chlore. On teint comme d'habitude sur bain de sulfure et de carbonate de sodium et de sel marin.

Brun anthra au chrome 2 G et 2 R (*Farbwerk Mühlheim v. A. Leonhardt & Co*).
(*Éch. nos* 270 et 272.)

La teinture avec ces colorants à mordant pour laine s'effectue en présence de 10 p. 100 sulfate de soude et 3 à 4 p. 100 d'acide acétique ; on entre à 60° C. et monte lentement à l'ébullition. On ajoute alors 2 p. 100 d'acide sulfurique et on teint encore, au bouillon, pendant une heure et demie. On chromate, dans le même bain, pendant trois quarts d'heure, après avoir ajouté 2 p. 100 bichromate de potasse.

Violet victoria RL (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch. n°* 271.)

L'emploi de ce colorant acide pour laine est la teinture des pièces de tissus légers pour confection et pour robe ; les effets de coton sont réservés. L'unisson est bon, ainsi que la solidité au frottement, aux alcalis, à la main et à la lumière. Les métaux n'altèrent pas la nuance, on peut donc employer le *violet victoria RL* pour la teinture de la laine renaissance et des genres rongés.

Noir dianile spécial BS et BSV (*Farbw. v. F. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch. nos* 273 et 275.)

Ces colorants substantifs pour coton ont une nuance pure et vive d'une bonne solidité aux acides ; la résistance au lavage et à la lumière est suffisante. Avec la mi-laine, ils teignent le coton et la laine avec la même intensité, sans bronzer ; mais si on opère au foulon ou à froid, la laine ne se teint pas. La teinture du coton seul se fait au bouillon, en présence de sulfate (20 à 30 p. 100) et de carbonate (14 p. 100) de soude. Pour teindre la mi-laine, on supprime ce dernier.

Violet dianile BE (*Farbw. v. F. Meister. Lucius & Brüning*).
(*Éch. n°* 274.)

Le *violet dianile BE* peut s'employer en teinture directe ou en teinture développée. La nuance violet bleuâtre, dans le premier cas, devient bleu marine rougeâtre dans le second ; la solidité au lavage est augmentée. La teinture s'effectue, à l'ébullition, avec du sel marin (10 à 25 p. 100) ou du sulfate de soude avec 1 à 2 p. 100 carbonate de sodium. Comme le colorant est très soluble, on peut teindre dans des appareils à circulation. Pour diazoter après teinture, on rince et passe en bain froid de nitrite de sodium (1,5 à 2,5 p. 100) et d'acide chlorhydrique (5 à 7,5 p. 100), rince et développe en bain froid, avec 0,5 à 1 p. 100 β-naphtol dissous dans 1 à 2 p. 100 soude caustique à 22° B, rince et sèche.

Gros bleu thiogène B et BR conc. et extra-conc.
(*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch. nos* 276 et 278.)

Ces deux colorants peuvent teindre à froid ou à chaud. La teinture à froid est recommandée pour le coton en écheveaux, on obtient ainsi des nuances unissant bien, ne bronzant pas, et ayant plus de fleur et de pureté ; pour les tissus et surtout ceux d'une pénétration difficile, il est préférable de teindre à chaud. Le *bleu BR* est plus rougeâtre et unit mieux que le *bleu B* ; tous deux peuvent être combinés aux autres colorants thiogène. Procédé de teinture habituel, en tenant compte que les bleus extra-concentrés ont le double de richesse, en colorant, que les bleus concentrés.

Noir bleu d'alizarine B (*Farbw. v. Meister, Lucius & Brüning*).
(*Éch. n°* 277.)

La teinture avec ce colorant s'effectue, soit en deux bains, soit en un seul avec chromatage. L'unisson est excellent, ainsi que la solidité au frottement, au décatissage, au lavage et au frottement. La résistance à la lumière et aux alcalis est bonne. Le colorant est insensible à l'action des métaux, il ne teint pas les effets de coton. Procédé de teinture habituel pour les colorants à mordant grand teint.

Noir amine 4 BD (*Act. Gesell. für Anil. Fabrik*).
(*Éch. n°* 279.)

Ce noir pour laine est recommandé pour la teinture en pièces des étoffes de confections pour dames et pour messieurs. Comme sa solidité au lavage est modérée, il faut en tenir compte, si on veut teindre des filés. Sa solubi-

lité est bonne, il est insensible aux eaux calcaires, et très peu aux métaux. La nuance ressemble à celle de l'ancienne marque *4 B* (voir *R. G. M. C.*, t. **10**, p. 368), elle est pleine avec reflet bleuté. On teint en présence de sulfate de soude (1 p. 100) et d'acide sulfurique (1,5 à 2 p. 100) en entrant à 60-70° C., et montant au bouillon ; après trente à quarante minutes, on ajoute, pour épuiser le bain, 1 p. 100 d'acide et fait encore bouillir trente minutes.

Noir bleu chromate B en pate (*L. Cassella et Cie.*)
(*Éch. n°* 280.)

Ce colorant est destiné à la teinture de la laine en bourre, en écheveaux ou en pièces, en barque ou en appareil mécanique, les métaux n'ont aucune action sur la nuance. L'unisson excellent du *noir bleu chromate B* se recommande pour le nuançage de tous tons mode solides à la lumière et au foulon.

Au bain chauffé à 70° C., on ajoute la quantité nécessaire de colorant et, immédiatement avant d'y introduire la laine, la quantité nécessaire de bichromate de potasse (environ le quart du poids du colorant) ; en outre, si l'on se sert d'eau douce, 3 à 4 p. 100 de sulfate de magnésie, en solution. On entre alors la marchandise, vers 70 à 75° C., on manœuvre pendant quelque temps à cette température, chauffe au bouillon et teint pendant une heure et demie à deux heures en bain bouillant. Pour des teintes claires et moyennes, le bain est suffisamment épuisé ; pour des teintes foncées, on ajoute encore 1 à 3 p. 100 d'acide acétique, après avoir fait bouillir pendant une heure.

Il est essentiel que le bichromate de potasse soit ajouté directement au bain ; si on ne l'ajoute qu'après avoir fait bouillir pendant une demi-heure, comme c'est parfois le cas, il faut quand même en mettre au moins une partie (0,1 p. 100 pour teintes très claires, 0,25 p. 100 pour teintes moyennes et 0,5 p. 100 pour teintes foncées) directement dans le bain, dès le début de la teinture.

Afin de favoriser la dissolution du colorant, on le délaie d'abord avec de l'eau bouillante et on verse ensuite la solution dans le bain à travers un tamis très fin. Il faut éviter de faire bouillir cette solution de colorant.

Le coton blanc prend une teinte bleuâtre et la soie se colore fortement ; ce qui rend impossible d'obtenir des réserves blanches dans les tissus mixtes.

Noir de Guinée 3 BL (*Act. Gesell. für. Anil. Fabrik*).
(*Ech. n°* 281.)

Le *noir de Guinée 3 BL* est recommandé pour la teinture des pièces de laine destinées à la confection dame. Le coton reste blanc mais pas la soie, la nuance est insensible à la boue alcaline, au décatissage et au carbonisage, elle est très solide à la lumière et à l'air ; à la lumière artificielle, le ton change très peu et ne devient pas rougeâtre. La teinture s'effectue en présence de sulfate de soude et d'acide sulfurique.

Noirs anthracène au chrome PBB et PPT (*L. Cassella*).
(*Éch. n*os 282 et 283.)

La solidité de ces noirs à la lumière est excellente, il en est de même pour la solidité aux agents chimiques, au lavage, foulon et potting. Pour teindre la laine, en bourre, en écheveaux ou en pièces, on peut employer indifféremment des récipients ouverts ou fermés.

La marque *PBB* fournit des noirs bleutés fleuris, la marque *PPT* des noirs foncés plus rabattus.

On monte le bain de teinture, avec 10 p. 100 de sulfate de soude, 2 à 3 p. 100 d'acide acétique et la quantité nécessaire de colorant, on entre la laine bien nettoyée, dans le bain chauffé à 70° C., puis monte en vingt à trente minutes au bouillon, qu'on maintient pendant à peu près une demi-heure, et on épuise le bain, en y ajoutant peu à peu 1 à 3 p. 100 d'acide sulfurique ; on refroidit ensuite le bain et on traite au bouillon, pendant trente à quarante minutes, avec 2 à 3 p. 100 de bichromate de potasse.

On peut aussi employer 1/2 p. 100 d'acide formique pour commencer la teinture et on épuise en ajoutant, en cours de teinture, 2 à 3 p. 100 d'acide formique à 85 p. 100, en opérant comme indiqué ci-dessus.

Les effets de coton sont réservés, sans toutefois être d'un blanc aussi pur qu'avec le *noir PPS* (voir *R.G.M.C.*, t. **13**, p. 46).

Bleu gallazol quadruple pate ; bleu gallazol G pate
(*J.-R. Geigy*).

Ces deux colorants sont destinés à l'impression du coton, soit sur fond naphtol, soit pour article foulardé rongé.

La nuance du *bleu G* est la plus verdâtre ; l'addition de tannin à la couleur rend aussi la nuance plus verdâtre. La solidité à la lumière, au lavage et au chlore est très bonne.

L'impression se fait avec :

Bleu gallazol pâte	80 gr.	1.000 gr.
Epaississant amidon adragante	600 —	
Hydrosulfite NF	2 —	
Eau	158 —	
Formique	20 —	
Acétate de chrome 12° B.	140 —	

On vaporise, chromate au besoin, lave et savonne.

Pour l'article rongé, on foularde avec :

Bleu gallazol pâte	75 gr.	1.000 gr.
Epaississant	120 —	
Hydrosulfite NF	2 —	
Eau	663 —	
Formique	20 —	
Acétate de chrome 11° B.	120 —	

Après séchage, on imprime le rongeant au chlorate, vaporise, chrome et savonne.

Érioglaucine X (*J.-R. Geigy*).

L'intérêt de cette nouvelle marque, qui complète les anciennes (voir *R. G. M. C.*, t. **2**, p. 293, et t. **10**, p. 229), est de ne pas être hygroscopique, ce qui évite l'agglomération du produit exposé à l'humidité.

L'unisson est bon, et comme la couleur résiste au chrome, on peut la combiner aux couleurs à mordant. La teinture de la laine se fait comme d'habitude en présence de sulfate de soude (10 à 15 p. 100) et d'acide sulfurique (3 à 5 p. 100).

Eriochrome indigo B et R (*J.-R. Geigy*).

Ces deux colorants au chrome fournissent des bleus marine solides pour la confection homme ; la marque *B* ne colore pas les effets de coton, la marque *R* les colore légèrement.

On entre à environ 60° C., dans le bain de teinture con-

tenant la quantité nécessaire de colorant avec 3 p. 100 acide acétique et 10 p. 100 sulfate de soude, teint une demi-heure entre 60 et 70° C., monte en un quart d'heure jusqu'au bouillon, et ajoute, après un quart d'heure de bouillon, encore 2 p. 100 d'acide acétique. Le bain sera ainsi presque épuisé ; en ajoutant 1 p. 100 d'acide sulfurique, le bain sera tout à fait clair. Ensuite on ajoute le bichromate, en général 1/3 à 1/2 de la quantité du colorant employée, mais tout au plus 2 p. 100 et on développe la couleur, par un bouillon d'une demi-heure à trois quarts d'heure. Avec une plus forte quantité de bichromate ou d'acide sulfurique, les teintures perdent de leur vivacité.

En teignant avec les *ériochrome indigo B* et *R*, il faut commencer avec un bain légèrement acidulé et éviter de commencer en bain neutre, car on obtiendrait des teintures plus faibles et plus ternes. Les deux marques d'*ériochrome indigo* montent sur la fibre d'une façon bien égale, entre 60 et 70° C. Il faut teindre, en général, à cette température et y rester une demi-heure. Ensuite, seulement, monter jusqu'au bouillon. Dans les vases en cuivre les nuances deviennent plus rougeâtres.

Ériochrome verdon A (*J.-R. Geigy*).

L'*Ériochrome verdon A* est un colorant chromatable homogène, vert bleuâtre, d'une excellente solidité au foulon et au potting et d'une remarquable résistance à la lumière. Il se prête à tous les genres de teinture grand teint de la laine et, en premier lieu, à celle de la laine peignée et en bourre.

La solubilité dans l'eau chaude est bonne, une adjonction d'ammoniaque, environ moitié de la quantité de colorant, augmente la solubilité.

Le bichromate fait passer la nuance du bordeaux au vert.

Les fils d'effet de coton et de soie sont un peu teintés.

Une addition de 1/4 à 1/2 p. 100 bichromate de potasse, au début de la teinture, supprime, pour ainsi dire, complètement la sensibilité aux métaux.

A la lumière artificielle, la nuance verte de la couleur persiste.

Pour teindre, on peut chromer après teinture ou avec addition de bichromate au bain dès le début. On peut aussi teindre sur mordant de chrome, mais, dans ce cas, un traitement subséquent avec 1/4 à 1/2 p. 100 bichromate de potasse est nécessaire pour bien développer et fixer la couleur. Lorsque la laine a été mordancée au bichromate de potasse et à l'*acétique*, ce traitement complémentaire au bichrome devient superflu.

En général, l'*ériochrome verdon A* nécessite peu d'acide pour teindre et épuiser et peu de chrome pour le développement de la laque de chrome (de 1/4 à la 1 2 de la quantité de colorant employée ; pour nuances claires, 1/5 à 1/2 p. 100 du poids de lalaine).

L'*ériochrome verdon A* égalise mieux sans sulfate de soude, il est bon de commencer à teindre en bain neutre, ou avec un peu d'acide.

On garnit le bain avec la quantité nécessaire de colorant bien dissous et 2 à 3 p. 100 acétique, entre vers 60-70° C. et porte à l'ébullition dans l'espace de trois quarts d'heure environ. Au bout d'une demi-heure de bouillon, le colorant est presque épuisé. Une nouvelle addition de 3 p. 100 acide acétique, ou 2 p. 100 formique, ou 1 à 2 p. 100 acide sulfurique rendra le bain parfaitement clair. A ce moment, sans laisser refroidir, on ajoutera le bichromate (environ 1/4 ou 1/2 de la quantité de colorant employée ; pour nuances claires, 1/5 à 1/2 p. 100 du poids de la laine), et on développera par un bouillon de une demi-heure à trois quarts d'heure.

En présence d'eau fortement calcaire, il est nécessaire de la corriger par de l'oxalate d'ammoniaque : 300 grammes d'oxalate d'ammoniaque par 1.000 litres d'eau marquant 15° hydrot. et 500 grammes pour une eau dure de 200°.

On verse l'oxalate d'ammoniaque dans l'eau et on fait bouillir.

Par l'autre méthode, on met dans le bain de teinture 1/4 à 1/3 de la quantité de colorant préalablement dissous, au besoin avec addition d'ammoniaque, entre la marchandise, continue à chauffer lentement et teint au-dessous du point d'ébullition, environ 1 heure.

Ajouter 2 à 5 p. 100 acétique ou 1 à 2 p. 100 formique, manipuler encore une demi-heure et le bain sera épuisé.

Avec cette méthode, l'influence des métaux sur la nuance de l'*ériochrome verdon A* est à peine perceptible, même en tons clairs.

Rose de nitrosamine BX (*Badische Anilin & Soda fabrik*).

C'est une base diazotée, qui s'emploie en impression comme la paranitraniline diazotée.

On peut opérer en un seul bain ou en deux bains.

Par le procédé en un bain, pour rouge sur fond blanc, on délaye :

a	20-25	grammes,	β-naphtol dans
	30	—	huile pour rouge turc F et
	18-20	—	soude caustique 40° B., puis ajoute
	70	—	aluminate de soude 10° B. et
	50	—	eau chaude.

D'un autre côté, on empâte :

b	75-80	grammes	*rose de nitrosamine BX* avec
	100	—	eau froide ; ajoute le mélange de
	620	—	épaississant de gomme adragante à 5 p. 100, de Bristish gum ou d'amidon et adragante, avec
	7,5	—	soude caustique 40° B.

On mélange *a* avec *b* au moment de l'emploi.

Pour avoir un *rose*, on coupe (1 à 5 ou 1 à 10) cette couleur avec de l'épaississant neutre de gomme adragante (1 kilogramme épaississant d'adragante à 5 p. 100 neutralisé avec 1 centimètre cube de soude caustique 40° B.).

Après impression, on sèche, puis on laisse reposer assez longtemps, une nuit par exemple, à 30-40° C., dans un endroit sombre, on rince et savonne.

Le rouge gagne en vivacité et intensité par un passage avant rinçage et savonnage, dans un bain chaud acidulé (sulfurique ou acétique).

Pour le procédé en deux bains, on prépare le tissu d'abord, comme d'habitude, avec la solution suivante :

Empâter	15-20	grammes	β-naphtol avec
	15-20	—	soude caustique 40° B., puis ajouter
	200	—	eau chaude et
	50	—	huile pour rouge turc F.

Après dissolution, porter à un litre avec de l'eau chaude.

*

Sur le tissu naphtolé, la couleur suivante est imprimée :

85	grammes	*rose de nitrosamine BX* sont empâtés avec
368	—	eau froide, on ajoute ensuite en brassant
22	—	chlorhydrique 20° B. (30 p. 100) et laisse réagir 20 à 30 minutes en brassant de temps à autre ; on ajoute alors, peu de temps avant l'emploi :
500	—	épaississant de gomme adragante à 5 p. 100, dans lequel on aura dissous au préalable
25	—	acétate de soude.

Pour *rose*, couper cette couleur, 1 à 9 par exemple, avec de l'épaississant de gomme adragante.

Sécher, rincer et savonner.

Les enlevages colorés à l'aide du *rose de nitrosamine BX*, sur fond indigo, se font par le procédé au bichromate.

La couleur d'impression est préparée en faisant dissoudre :

1°	100	grammes	bichromate de potasse dans
	280	—	épaississant de gomme adragante
	120	—	eau. Ajouter ensuite
	30	—	acétate de soude
2°	70	grammes	aluminate de soude 10° B.,
	95	—	soude caustique 40° B.,
	65	—	eau et
	30	—	huile pour rouge turc F, on fait dissoudre
	20-25	—	β-naphtol.
3°	75	grammes	*rose de nitrosamine BX* sont bien délayés avec
	125	—	épaississant de gomme adragante 5 p. 100.

On mélange 2 et 1 en brassant bien, puis on ajoute 3.

Après impression, sécher, puis laisser séjourner, pendant la nuit, dans un endroit sombre à une température de 30-40° C. Passer ensuite, comme de coutume, pendant un quart à une demi-minute dans un bain à 60-70° C., contenant :

50	grammes	sulfurique 66° B. et
50	—	oxalique par litre d'eau

Bien rincer et savonner.

Vaporiser légèrement en Mather-Platt, avant le passage en acide, on obtient ainsi des nuances plus belles ; par la même opération, on développe le noir d'aniline imprimé simultanément.

Remarque : La fabrication de ces genres exige quelques soins, il faut se servir de rouleaux gravés assez profondément. De plus, afin d'obtenir des tons aussi vifs que possible, il faudra déterminer la quantité de bichromate de potasse fournissant, suivant le cas, les meilleurs résultats ; elle variera généralement de 80 à 100 grammes par litre.

Phosphine ério au chrome R et 2 R (*J.-R. Geigy*).

La caractéristique de ces deux colorants est un excellent unisson, qui permet soit de les employer seuls, soit en combinaison avec d'autres colorants ério au chrome, pour la teinture de la laine en bourre, en écheveaux, ou en pièces. On procède soit sur laine chromée, soit en chromant après teinture, soit avec addition de chromate au colorant, comme pour les couleurs verdon.

Jaune lumière palatin R (*Badische Anilin & Soda-fabrik*).

Ce colorant donne, sur laine, des nuances jaune rougeâtre, bien unies et solides à la lumière, les effets de coton sont légèrement colorés ; la solidité au foulon, aux alcalis, à la sueur et à la boue est modérée ; celle au décatissage, au soufre, au carbonisage, aux acides, au frottement et au repassage est meilleure.

En combinaison avec le *cyananthrol BGA* et le *rouge sorbine*, le *jaune lumière palatin R* fournit des nuances modes résistant très bien à la lumière.

On teint, comme d'habitude, avec sulfate de soude et acide sulfurique.

Bleu marine 2 BT (*Badische Anilin & Soda fabrik*).

C'est un colorant acide pour laine, ayant des propriétés générales assez ordinaires, il teint en présence de sulfate de soude et de sulfurique.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 5 octobre 1910.*

Correspondance. — M. Robert Schmidt fait savoir à la Société qu'il accepte de faire une conférence devant le comité de chimie au mois de novembre. Des remerciements lui sont adressés.

La séance est ouverte à 5 h. 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Em. Nœlting, Ed. Kopp, H. Schmid, Th. Baumann, Jos. Prokorny, Edm. Bourcart, M. Battegay, Ch. Weiss, Léon Bloch, Aug. Romann, Georges Jæglé, Félix Weber, Aug. Thierry-Mieg, Georges Wyss, Ferd. Oswald ; total 16 membres.

M. Wahl, professeur de chimie industrielle à Nancy, assiste à la séance.

1. *Blanchiment des tissus de coton. Taches de pétrole Lettre de la Blanchisserie de Thaon et protestation d'un groupe de blanchisseurs contre l'emploi du pétrole pour le graissage des métiers et des transmissions dans les tissages.* — Le secrétaire donne lecture d'une lettre, adressée à la Société industrielle par la Blanchisserie de Thaon, demandant s'il existe un moyen, pour le blanchisseur, de débouillir pratiquement les taches de pétrole en modifiant la composition des lessives usitées. Une deuxième lettre, émanant de la même maison, propose d'exiger des tisseurs la proscription complète des huiles minérales dans le graissage des métiers et des transmissions dans les tissages.

Le secrétaire explique qu'avant la lecture de cette pièce, une protestation avait été rédigée et signée par un groupe de blanchisseurs de notre rayon industriel contre l'abus du pétrole dans les tissages.

Il résulte de cette coïncidence que les accidents ne sont pas particuliers aux tissages qui fournissent les fabriques d'impression de notre région, et que ce mal existe aussi bien dans le département des Vosges.

Il est très important qu'un grand effort soit tenté pour supprimer les accidents journaliers auxquels donnent lieu dans les blanchisseries les taches de pétrole qui se trouvent dans les tissus.

Le comité de chimie, préoccupé à différentes reprises de cet état de choses, a trouvé la question assez importante pour proposer un prix destiné à récompenser l'invention d'un moyen sûr et régulier de faire disparaître ces taches.

Plusieurs mémoires visant ce prix ont été présentés à la Société industrielle, mais, après étude, il a été reconnu que leur efficacité était insuffisante.

On peut donc considérer comme démontré que les taches de pétrole résistent à tous les systèmes connus de blanchiment.

En conséquence, le comité de chimie, approuvant sans réserve les protestations qui lui sont soumises, en vote l'impression à la fois au procès-verbal et au Bulletin :

Blanchisserie et teinturerie de Thaon.

2 septembre 1910.

Monsieur le Secrétaire du comité de chimie de la Société industrielle.

Monsieur,

Les difficultés et ennuis produits par les fils graisseux et taches d'huile minérale dans les tissus de coton, ont tellement augmenté que nous avons été amenés à nous informer, auprès de toutes les sources autorisées, des moyens pratiques utilisés pour l'enlèvement de ces taches.

A la date du 27 juillet, nous avons prié la Société industrielle de vouloir bien nous indiquer tout ce qui, dans ses Bulletins, traite de cette question. Par l'organe de son secrétariat, la Société industrielle a bien voulu se rendre à notre désir et nous envoyer tout ce qui a paru sur ce sujet.

Dans ce dossier, que nous venons de recevoir, nous n'avons pas trouvé le moyen absolument sûr et efficace que nous désirons.

Cette constatation négative venant à l'appui d'autres recherches que nous avons faites, ainsi que de notre propre expérience, nous conduit à penser qu'il n'existe donc, à l'heure actuelle, aucun moyen pratique absolument efficace de débarrasser les tissus des taches d'huiles minérales.

Dans ces conditions, ne croyez-vous pas, Monsieur, qu'une note constatant le fait plus haut, en même temps qu'elle insisterait sur les méfaits des huiles minérales au point de vue du blanchiment, de la teinture et de l'impression, serait utilement répandue auprès de tous les manutentionneurs de tissus écrus.

Si telle était votre manière de voir, ne serait-il pas possible que votre comité appuie de son autorité incontestée la note en question, en la discutant en séance et en lui donnant la publicité de votre Bulletin ?

Inclus nous vous soumettons un projet de rédaction, qui, croyons-nous, tout en étant d'une généralité tout à fait impartiale, n'en est pas moins catégorique. Bien entendu, nous n'avons aucunement la prétention de donner un document sans retouche, et nous ne doutons pas que votre comité trouve une formule peut-être plus concise répondant mieux au but cherché.

Veuillez agréer, Monsieur, l'assurance de notre considération distinguée.

Projet de rédaction.

Note relative aux taches d'huiles minérales et à leur enlèvement dans les tissus.

La question de l'enlèvement des taches d'huiles minérales dans les tissus destinés au blanchiment, à la teinture et à l'impression, a pris une importance extrêmement grande depuis que l'emploi des huiles minérales s'est généralisé. Depuis nombre d'années, la Société industrielle a institué un prix pour stimuler le zèle des chercheurs, sans que, jusqu'à ce jour, elle ait eu à le délivrer.

De nombreux moyens ont cependant été proposés en vue du but à atteindre : emploi dans les lessives d'aniline, de phénol, de savons divers, notamment d'huile pour rouge, sans qu'aucun de ces moyens soit vraiment et toujours efficace.

On a essayé aussi l'emploi de mélanges d'huile végétale et d'huile minérale, et on a admis qu'un mélange contenant au maximum 30 p. 100 d'huile minérale était totalement enlevé par un bon lessivage. L'expérience a montré qu'il n'en est pas toujours ainsi et que cette proportion varie suivant les huiles employées.

Dans ces conditions, nous croyons que, pour tous les tissus destinés au blanchiment, à la teinture et à l'impression, il est indiqué de proscrire d'une façon complète, pour l'instant du moins (c'est-à-dire jusqu'à la découverte d'un procédé infaillible et pratique d'enlèvement des taches produites), l'emploi des huiles minérales de toutes provenances pour le graissage dans les filatures et tissages.

Ce que nous disons des huiles à graisser s'applique également, peut-être même à plus forte raison, à l'emploi de paraffine, vaseline, ou autres produits analogues dans les parements. Ces corps gras, d'origine minérale, s'incorporent tellement dans les fils qu'il est impossible d'en débarrasser ceux-ci. C'est à leur présence qu'il faut attribuer les nuances inégales et striées bien connues des teinturiers.

Voici, d'autre part, la protestation qui était rédigée et signée au moment où il a été donné connaissance des lettres de la Blanchisserie de Thaon :

Protestation de neuf établissements de blanchiment, teinture et impression, contre l'abus des huiles de pétrole dans le graissage des métiers à tisser.

Les méthodes employées à la production du blanc d'impression, et qui ont pour effet d'amener le coton à son plus grand état de pureté, peuvent être ramenées aux procédés généraux suivants et variables seulement dans les détails.

Blanchiment sans pression.

1° Lessive de chaux,
acidage,
deux lessives de sel de soude et soude caustique.

2° Lessive de chaux,
acidage,
une lessive de soude et colophane.

Blanchiment sous pression.

Dans le blanchiment sous pression les deux méthodes précédentes ont été ou sont employées.

La pression permet de réaliser une économie de temps de plus de 50 p. 100 à qualité de blanc égale.

A ces deux méthodes s'en ajoute une troisième, spéciale au blanchiment sous pression :

3° Acidage à chaux,
lessive de soude caustique.

On termine toujours le blanchiment par un passage en hypochlorite de chaux très étendu. Certains fabricants adjoignent au blanchiment proprement dit une opération très efficace pour le déparementage : la fermentation. Elle solubilise le parement, mais n'agit pas sur les taches de pétrole.

Tous ces procédés atténuent plus ou moins les taches de pétrole, aucun ne les enlève radicalement. L'imperméabilité est conférée au tissu par une substance qui se trouve dans les pétroles en quantité variable, c'est la paraffine.

Ce corps y est à l'état de dissolution. Une tache de pétrole faite sur un tissu, que l'on soumet immédiatement à l'action d'une lessive de blanchiment, peut ne laisser aucune trace. Mais quand elle se trouve sur une pièce qui a séjourné en magasin, les principes volatils s'évaporent et le résidu résiste aux lessives.

Le flambage, indispensable avant le blanchiment, contribue beaucoup à l'évaporation des hydrocarbures volatils et rend la tache plus résistante encore.

Il a été démontré qu'une tache faite avec une solution de paraffine dans la benzine et qui a abandonné au tissu 2 p. 100 de ce corps, comptés sur le poids du coton, lui confère une imperméabilité totale et qui subsiste complètement après les opérations du blanchiment.

Les taches de pétrole peuvent se produire au tissage, sur la pièce tissée. Elles affectent alors la forme de gouttes, de larmes, de traînées, ces dernières se rencontrent principalement le long des lisières et proviennent de templets gras.

D'autres fois, elles recouvrent des accidents de tissage, que les ouvrières enduisent d'huile pour les faire échapper à la vérification.

On rencontre souvent, dans les tissus blanchis, des fils de chaîne imperméables sur une certaine longueur. Ce sont généralement des fils rattachés et des barres en travers, souvent d'un centimètre de large, provenant du graissage du peigne.

Des taches très fréquentes sont celles qui se produisent sur la chaîne. Les organes du métier éminemment propres aux projections de gouttelettes sont: les cames qui font mouvoir les lames et les galets qui actionnent le chasse-navette. La chaîne reçoit seule ces éclaboussures. Enfin, on retrouve dans le tissu des projections de cambouis de la boîte à navette.

Les accidents arrivés sur la chaîne ou la trame, avant le tissage, se caractérisent sans la moindre difficulté, quand on passe la pièce blanchie dans l'eau. Le fil gras, ne se mouillant pas, apparaît sous forme de petits traits fins ou de croix ressortant nettement en blanc mat. La loupe fait voir l'accident confiné sur des fils.

Toutes les pièces d'une même marque ne sont pas maculées de taches. Beaucoup d'entre elles en sont tout à fait exemptes, tandis que certaines autres en sont criblées. Il est curieux de remarquer que la même proportion de pièces tachées s'est retrouvée dans deux lots provenant d'un même tissage. Ce fait avait déjà été constaté antérieurement. Que ce soit ou non un hasard, il y a lieu d'admettre que certains métiers, particulièrement mal tenus, sont régulièrement producteurs de l'accident.

Il y a un moyen, pour le tisseur, de se mettre à l'abri des taches indélébiles d'une façon presque certaine, c'est de n'employer au graissage que des huiles végétales pures, non falsifiées. On se sert même avec assez de succès du mélange suivant :

3 parties huile de colza,
1 partie pétrole d'Écosse.

Mais le tisseur ne sera certain de ce mélange, qu'à la condition formelle de le préparer lui-même (1).

Il suffit de mélanger les deux drogues dans un tonneau, en les brassant pendant un moment avec un râble ou une rame. Le mélange une fois fait, les deux liquides ne se séparent plus, et il reste homogène indéfiniment, sans qu'il soit jamais nécessaire de le soumettre à un nouveau brassage.

Nous devons signaler une autre source de taches absolument indélébiles aux agents du blanchiment: c'est l'usage de la paraffine solide pour frotter les chaînes revêches. Cette pratique semble se généraliser dans certains tissages, souvent à l'insu des surveillants.

Pour cet emploi, la paraffine, les cires et les corps homologues doivent être impitoyablement proscrits. On pourrait les remplacer par du savon.

Les blanchisseurs soussignés déclarent ne connaître aucune méthode de blanchiment efficace contre les taches de pétrole.

Ils protestent, en conséquence, contre l'emploi des huiles de pétrole pures dans le graissage des métiers à tisser et des transmissions qui les commandent, et demandent instamment aux tisseurs de renoncer complètement au pétrole, ou de fabriquer eux-mêmes le mélange de pétrole d'Écosse et de colza, dont la recette a été donnée plus haut.

Ils insistent encore sur les préjudices considérables que cause l'état de choses actuel aux industries du blanchiment, de la teinture et de l'impression.

La réforme que nous demandons sera peut-être la clôture définitive d'un différend qui dure depuis l'introduction des huiles de pétrole dans le graissage des machines.

Scheurer, Lauth et Cie, Duméril, Jaeglé et Cie, Gros, Roman et Cie, Schaeffer et Cie, Société anonyme de la Mer-Rouge, J. Heilmann et Cie, Frères Kœchlin, Baumgartner et Cie, Druckerei et Appretur Brombach.

2. *Blanchiment des tissus de coton. Taches de pétrole. Expertise de MM. H..., Albert Scheurer et Henri Schmid sur la nature des taches répandues en grand nombre dans un lot de satin chaîne en indigo dans l'usine de la Mer-Rouge.* — Le secrétaire soumet au comité les pièces de cette expertise, dont il a fait un résumé. Il propose le vote de l'impression de ce résumé au Bulletin et du dépôt des pièces aux archives.

Il résulte de cette expertise que les accidents constatés dans les pièces en litige provenaient non pas d'impuretés en suspension dans la cuve d'indigo, mais de la présence d'éclaboussures grasses produites sur la chaîne par le mouvement des excentriques qui font mouvoir le chasse-navette et les harnais.

Il a été démontré que les corps qui maculaient ainsi la chaîne et qui avaient totalement échappé à l'action du blanchiment avaient fonctionné comme réserve pendant le cuvage en indigo.

3. *Blanchiment des tissus de coton. Taches de pétrole. Propriétés imperméabilisatrices d'un certain nombre de corps gras et d'hydrocarbures.* — M. A. Scheurer a étudié ces propriétés sur la cire d'abeilles, le suif, la stéarine, le spermacéti, la vaseline, la paraffine, le pétrole d'Écosse, le caoutchouc, la gutta, l'ozocérite, la cérisine, l'anthracène, le phénanthrène.

Il a constaté que c'est la paraffine qui offre le pouvoir imperméabilisateur le plus puissant.

Passant à l'étude des mélanges de suif et de paraffine, il a constaté que ces mélanges opposent à la saponification, pendant les lessives du blanchiment, une résistance remarquable, et que les taches faites avec ces mêmes mélanges sur un tissu écru résistent au blanchiment.

(1) Nous pourrions citer un tisseur qui emploie depuis 20 ou 25 ans le mélange voulu. Tout étonné un jour de se retrouver en présence de réclamations qu'il ne connaissait plus depuis longtemps, il fit analyser les huiles livrées par deux fournisseurs différents. La marchandise de l'un ne renfermait que 10 p. 100 d'huile de colza, celle de l'autre était du pétrole pur.

En 1890, on a constaté une recrudescence de taches de pétrole, presque disparues antérieurement à cette époque. A cette recrudescence correspondait une hausse de 30 francs dans le prix de l'huile de colza.

Ces deux faits prouvent la nécessité, pour les tisseurs, de fabriquer eux-mêmes leur mélange de pétrole d'Écosse et d'huile de colza.

Le comité vote l'impression de cette note au Bulletin.

4. *Bleu d'indanthrène. Procédé pour rendre le (—) plus solide au chlore.* Plis cachetés Bechtel nos 1912, du 3 juillet 1909, et 1923, du 30 août 1909. Rapport de M. A. Lipp. — Dans la *Färber-Zeitung*, de 1906, M. Franz Erban a publié un article sur les colorants d'indanthrène, où le contenu du pli cacheté de M. Bechtel est déjà mentionné. Je suis obligé de conclure dans mon rapport au dépôt du pli dans les archives.

5. *Laboratoire d'essais du Conservatoire national des Arts-et-Métiers de Paris* (notice). — Rapport de M. Nœlting. — Le rapporteur propose l'insertion de cette notice au Bulletin, suivi de son rapport. — Adopté.

6. *Indigo, a-isatinanilide, isatine et indirubine. Leur synthèse.* Pli cacheté de la maison Rod. Geigy et Cie, no 1115, du 14 juin 1899. Rapport de M. Nœlting — L'auteur de ce pli, M. Sandmeyer, ayant déjà publié son procédé *in extenso* dans la *Zeitschrift für Färberei und Farbenindustrie*, de Buntrock, le rapporteur conclut au dépôt de ce pli aux archives. — Adopté.

7. *Mentions honorables à décerner par la Société industrielle de Mulhouse.* — Répondant aux vœux de plusieurs comités, le Conseil d'administration de la Société propose la création de mentions honorables, que l'on pourrait décerner aux auteurs de travaux dont les titres seraient insuffisants pour justifier l'attribution d'une médaille, et auxquels cependant les comités jugeraient utile de donner un encouragement.

Le comité de chimie ne voit aucun inconvénient à la création d'un diplôme de ce genre, dont il reconnaît l'utilité.

L'approbation du projet est votée.

8. *Influence d'une atmosphère chargée de poussières de sels de potasse sur les organes des métiers à tisser.* — La Société industrielle a reçu de MM. J.-J. Schwartz Söhne et Cie, à Gross-Ammensleben, une lettre, dans laquelle est posée la question de savoir si la poussière de sels de potasse n'est pas préjudiciable à un matériel de tissage.

Aucun des membres du comité n'étant au fait de cette question et aucun tissage ne se trouvant en Alsace à la proximité d'une usine de potasse, le comité ne peut se prononcer sur cette question.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX ET DES BREVETS

I. — ANALYSE

I. — **CHLORE (Dosage du — actif dans les bains décolorants)**, par R. C. (*Rev. Blanch.*, janvier 1910).

Description des procédés gazo-volumétriques consistant à traiter les hypochlorites par l'eau oxygénée ou les sels ammoniacaux.

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ A. — *Minéraux.*

II. — **HYDROSULFITES (Procédé de préparation d' — exempts d'eau**, par la **SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE** (B. F. 414531). — Les sels de l'acide hydrosulfureux, qui peuvent être obtenus de leurs solutions aqueuses concentrées par précipitation à l'alcool ou par d'autres moyens, renferment de l'eau de cristallisation et sont, ainsi qu'on le sait, peu stables. Pour les amener dans une forme permettant de les livrer au commerce, il faut leur enlever leur eau de cristallisation et, dans ce but, les propositions les plus diverses ont déjà été faites. C'est ainsi qu'on emploie de l'alcool chaud ou de la soude caustique chaude comme agent déshydratant de ces sels. On sait aussi que l'on peut en effectuer la déshydratation par un long chauffage des sels précipités avec les eaux-mères, par chauffage des sels humides seuls ou additionnés de toluène ou d'un autre agent équivalent, par chauffage direct en petites quantités sur des plaques de chauffage, chauffées à l'avance, ou enfin par chauffage de l'hydrosulfite sec, contenant de l'eau de cristallisation, dans le vide ou dans un courant de gaz indifférent. Tous ces procédés présentent certains inconvénients : les uns sont trop incommodes et les autres, exigeant nécessairement un long chauffage à haute température, présentent un grand danger pour la bonne réussite de l'opération, attendu que l'hydrosulfite de soude peut, dans certaines circonstances, se décomposer, à haute température, en thiosulfate et en pyrosulfite, même à l'abri de l'air.

Les auteurs ont trouvé que l'alcoolate de sodium, obtenu par dissolution du sodium métallique dans de l'alcool méthylique, constitue un excellent agent déshydratant pour l'hydrosulfite renfermant de l'eau de cristallisation. La réaction a lieu presque spontanément, sans qu'un chauffage extérieur soit nécessaire, de sorte que la déshydratation s'effectue dans un temps très court, ce qui constitue un effet technique important vis-à-vis des procédés connus jusqu'ici, vu que, pour des corps aussi décomposables que le sont les hydrosulfites, un travail très rapide est une condition essentielle pour une bonne réussite. Le nouveau procédé n'a rien de commun avec celui du brevet français no 341718, du 28 mars 1904, de la Badische Anilin & Soda-Fabrik, bien que dans un exemple du certificat d'addition no 3907, du 7 novembre 1904, annexé au brevet précité, on emploie un mélange de soude caustique aqueuse et d'un peu d'alcool, ce mélange se comportant d'une façon totalement différente de l'éthylate de sodium anhydre. Pour obtenir une déshydratation avec ledit mélange, il faut chauffer longtemps à 65° C., tandis que l'éthylate de sodium produit le même effet presque instantanément, sans aucun chauffage extérieur.

Exemple I. — 15 parties de sodium sont dissoutes dans 300 parties d'alcool absolu, et dans la bouillie d'éthylate de sodium et d'alcool ainsi obtenue on introduit, en agitant, 60 parties d'hydrosulfite soude renfermant de l'eau de cristallisation, sous forme de poudre sèche ou de pâte alcoolique. La décomposition en hydrosulfite anhydre, suivant la formule :

$$Na^2M^2O^4, 2\,H^2O + 2\,C^2H^5ONa = Na^2S^2O^4 + 2\,NaOH + 2\,C^2H^5OH$$

a lieu instantanément, au fur et à mesure que l'on ajoute l'hydrosulfite. On filtre à la température ordinaire, lave à l'alcool absolu, ensuite à l'éther absolu et sèche en couche mince à 40 à 45° C. Le séchage du sel ainsi préparé a lieu si rapidement et ce dernier est si stable qu'il n'y a pas à opérer à l'abri de l'air. Le rendement est quantitatif.

II. — **ALDÉHYDE SULFOXYLATES (Procédé de production d')**. — par MM. **BLUMBERG** et **RINDSKOPF** (B. F. 414013). — La formation de formaldéhydesulfoxylates par l'action de la poudre de zinc sur du bisulfite formaldéhyde dans une solution aqueuse, ne s'opère, comme on le sait, à la température normale sans arrivée de chaleur, que dans une mesure incomplète, techniquement parlant. D'après le procédé faisant l'objet du brevet allemand n° 202242, du 31 mars 1905, on obtient de meilleurs résultats si l'on fait agir du bisulfite, de la formaldéhyde et de la poudre de zinc l'un sur l'autre à la température d'ébullition et si on les fait ensuite bouillir pendant plusieurs heures encore, ou les chauffe encore plus longtemps à température moindre.

Les auteurs ont constaté qu'on peut mener la réaction à la fin d'une manière beaucoup plus simple et rationnelle, sans aucun chauffage externe, en faisant réagir mutuellement du bisulfite, de la formaldéhyde et de la poudre de zinc sous pression, de préférence en présence de gaz neutres ou réducteurs, de sorte que la chaleur qui en résulte suffit seule pour achever, à une pression convenable, la réaction même en moins de temps que ce n'est le cas en employant la température d'ébullition à la pression normale. En outre, la réaction suit généralement son cours d'autant plus rapidement que la pression employée est plus élevée. On arrive ainsi, sans aucune arrivée de chaleur, à opérer la réaction avec de tout aussi bons résultats ou rendements en moins de temps que c'était possible d'après le procédé connu.

Exemple. — On mélange 100 parties d'une solution de bisulfite de sodium à 38° B., dans un autoclave pourvu d'un agitateur, avec 25 parties à 40 p. 100 de formaldéhyde et 50 parties de poudre de zinc, et après avoir fait passer de l'acide carbonique, etc., par l'air, on les soumet à une pression de 6 à 8 atmosphères. Lors du mélange de la solution de bisulfite avec la formaldéhyde, la température s'élève lentement de 25 à 30°, et après l'addition de la poudre de zinc, elle s'élève encore de 15 à 20°. Lors du mélange simultané de la solution de bisulfite avec la formaldéhyde et la poudre de zinc, la température de la masse s'élève de 45 à 50°.

La réaction s'opère d'elle-même à la pression indiquée et par agitation, et elle s'achève en moins d'une heure. Dans une série d'expériences, le filtré du mélange de réaction accusait déjà, après un traitement d'une durée de 20 minutes, à une pression de 6 atmosphères, un degré de réduction de 95 à 97 comparativement à un degré de 23 lorsque le même mélange était agité pendant deux heures en vase ouvert, c'est-à-dire sans pression, — le degré de réduction du filtré que l'on obtient d'après le procédé faisant l'objet du brevet allemand n° 202242, du 31 mars 1905, par une ébullition du mélange de deux heures, étant évalué à 100.

Le traitement ultérieur de la masse de réduction obtenue d'après le nouveau procédé s'effectue de la matière ordinaire et connue.

§ B. — *Organiques.*

II. — **BENZINE (Danger de la — au point de vue hygiène)** (*Teint. prat.*, avril, mai et juin 1910).

II. — **SAVONS DE BENZINE (Emploi des —)**, par M. **E. PAWLIE** (*Teint. prat.*, mai 1910).

II. — **LES SAVONS DE PÉTROLE**, par M. **A. CHAPLET** (*Teint. prat.*, février 1910).

Procédés de préparation, propriétés et mode d'emploi des savons à base d'huiles minérales émulsionnées ou d'acides naphténiques.

II. — **SAVONS (Rôle antiseptique des —)**, par M. **A. REICHENBACH** (*Rev. Blanch.*, février 1910).

Détermination expérimentale du pouvoir antiseptique des différents sels de chaque acide gras entrant dans la composition des savons usuels.

II. — **SOLVANTS (Les — chlorés des matières grasses)**, par M. **A. CHAPLET** (*Teint. prat.*, septembre 1910).

Étude des propriétés du tétrachlorure de carbone et des divers chlorures d'éthylène, d'éthane, de méthane, au point de vue de la dissolution des impuretés grasses de vêtements usagés. Emploi éventuel dans le nettoyage à sec pour remplacer les benzines de pétrole trop volatiles et inflammables.

Essais sur l'action détergeante des taches produites par les corps gras usuels, peintures, vernis, etc.

A. C.

II. — **PEROXYDES D'HYDROGÈNE ET DE SODIUM** (*Rev. Blanch.*, avril 1910).

Étude de l'emploi de ces produits pour le blanchiment.

II. — **SAVONS (L'action antiseptique des —)** (*Rev. Blanch.*, septembre 1910).

Compte rendu des récents essais de Rasp, Rodet, Fortineau et Reithoffer sur l'action microbicide des solutions de savon aux diverses températures et concentrations.

II. — **LESSIVE (Nouvelle —)**, par M. **VILLAIN** (*Rev. Blanch.*, septembre 1910).

A base de carbonate sodique, de soude caustique et d'imprégnants divers (pétrole, résine, essence de térébenthine).

II. — **CIRE VEGÉTALE (Nouvelle —)**, par M **WIJNBERG** (*Rev. Blanch.*, mai 1910).

Le produit est extrait de la canne à sucre ; comme d'autres produits analogues, ce n'est pas une cire, mais un alcool saturé à 24 atomes de carbone. On pourrait l'employer en apprêt.

A. C.

II. — **DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ÉTHYLÈNE (A propos des —)**, par M. **L. VÉREFEL** (*Teint. prat.*, oct. 1910).

Composition, propriétés, emploi pour la fabrication des savons donnant avec l'eau des émulsions très stables.

II. — **BENZINES (Sur les — à détacher)**, par A. C. (*Teint. prat.*, oct. 1910).

Propriétés normales, composition, conservation, Procédés pour rendre les benzines de pétrole ininflammables et inodores. Emploi dans la préparation des liquides divers pour nettoyage à sec.

II. — **SAVONS pour lessives à l'eau de mer**, par MM. **SOULIER** et **REISDORFF** (*Rev. Blanch.*, oct. 1910) (B. F. 413 654).

Savon (?) à base de silice, quartz, alumine et carbonate sodique, ne se précipitant pas avec les eaux dures.

II. — **PATE A LESSIVE**, par MM. **SCHUMANN** (*Rev. Blanch.* oct. 1910).

Savon contenant du pétrole émulsionné par la sapo-

nine ; le produit serait miscible à l'eau en toutes proportions sans que l'émulsion cesse d'être stable.

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ B. — *Organiques artificielles.*

III. — **COLORANTS (Nouveaux — pour laine)** (*Teint. prat.*, septembre 1910).

Mode d'emploi des nouvelles couleurs de la Manufacture lyonnaise, avec nombreux échantillons-types.

III *b*). — **ALIZARINE (Préparation riche, sèche et soluble de l' — pour la teinture)**, par la **CHEM. FAB. LANDSHOFF ET MEYER** (B. F. 414952). — En dissolvant l'alizarine dans de la lessive de soude en quantité correspondant au sel de monosodium et qu'on peut teindre le coton avec cette dissolution de même qu'avec l'alizarine en pâte. Ces essais de teinture donnaient une nuance qui tire plus sur le bleu que celle qu'on obtient par l'emploi de la même marque d'alizarine sans l'addition de lessive de soude. Par contre, d'autres expériences ont démontré qu'on obtient des teintes plus saturées, en ajoutant la quantité de formiate de soude qui est équivalente à la lessive de soude. Le formiate de soude peut aussi être remplacé par l'acétate de soude, ou par les sels de sodium de l'acide tartrique, de l'acide lactique, etc., de même que par les sels de sodium, d'acides anorganiques faibles, tels que l'acide borique.

Un sel de monosodium de l'alizarine soluble dans l'eau peut donc être obtenu par l'addition d'une quantité de lessive de soude ou de potasse qui correspond à ce sel de l'alizarine, et il peut être transformé en une préparation sèche et riche de l'alizarine par l'évaporation à la dessiccation en présence ou sans la présence de sels alcalins, d'acides organiques ou d'acides anorganiques faibles. Les préparations de l'alizarine qui sont additionnées de sels de sodium ou de sels de potassium sont supérieures, sous le rapport de la solubilité et du pouvoir colorant, aux monosodiures ou aux monopotassiures pures de l'alizarine.

On peut aussi fabriquer d'abord le sel de disodium de l'alizarine et le neutraliser ensuite par de l'acide jusqu'au sel de monosodium. Les produits ainsi préparés se dissolvent avec une facilité particulière.

Enfin, on peut ajouter aux dissolutions d'alizarine obtenues à l'aide d'alcalis, une quantité plus forte d'un acide anorganique faible ou d'un acide organique, par exemple d'acide formique, que celle qui correspond à la quantité de l'alcali correspondant au sel d'alizarine, sans que l'alizarine ne soit précipitée. La couleur de la dissolution passe du bleu au rouge jaune. On doit supposer que l'alizarine est contenue dans cette dissolution sous une forme colloïdale soluble. La solution est d'une stabilité suffisante pour qu'on puisse l'employer à la teinture dans l'appareil.

On peut procéder avec la purpurine et avec l'isopurpurine de la même manière qu'avec l'alizarine.

Les avantages industriels que les produits secs offrent sur les pâtes du commerce, sont, d'une part, la forte concentration (plus de 70 p. 100 d'alizarine), qui avantage considérablement le transport, et d'autre part la grande solubilité, qui assure une répartition beaucoup meilleure de l'alizarine dans le bain de teinture que la meilleure des pâtes. D'autres avantages sont le pesage commode de la poudre sèche, la suppression du desséchement des pâtes, à la suite duquel on ne peut plus répartir aussi finement la pâte et on ne connaît plus exactement son pourcentage. D'autres avantages importants sont réalisables par l'emploi de ces produits pour l'impression, car l'impression pénètre mieux et on obtient des impressions meilleur teint ; de plus, on évite l'encrassement si gênant des cylindres d'impression.

Dans des endroits où les frais élevés du transport de l'alizarine en pâte ne jouent pas de rôle à côté des frais de fabrication de l'alizarine sèche, on travaillera meilleur marché avec une dissolution d'alizarine préparée de la manière décrite et, sous le rapport de l'effet de la teinture on travaillera aussi avantageusement qu'avec la poudre sèche de l'alizarine. Mais, par rapport à l'alizarine en pâte, le teinturier réalise l'important avantage industriel de pouvoir employer la dissolution d'alizarine pour teindre dans l'appareil.

IV. — FIBRES TEXTILES

§ A. — *Naturelles.*

IV. — **TISSUS (Action de la chaleur sur les —)**, (*Teint. prat.*, août 1910).

Travaux des divers expérimentateurs, qui constatent qu'en général : 1° les fibres animales sont plus altérables que les textiles végétaux ; 2° en présence d'humidité, les tissus résistent beaucoup mieux ; 3° les températures critiques d'altération varient de 110° à 140° C.

A. C.

IV. — **TISSUS (L'eau hygrométrique des —)**, par M. **HILLER** (*Rev. Blanch.*, sept. 1910).

Humidité normalement contenue dans les différents textiles tissés aux différents états hygrométriques et températures ambiantes.

V. — BLANCHIMENT

V. — **LAVOIRS (Les — publics de Paris)**, par M. **GÉRARDIN** (*Rev. Blanch.*, oct. 1910).

V. — **LINGE SALE (Appareil pour le dépoussiérage du —)** par M. **A. CHOTEAU** (*Rev. Blanch.*, oct. 1910).

Les pièces sont soumises à un violent courant d'air dans un cylindre à claire-voie tournant à l'intérieur d'une enveloppe bien close

V. — **NETTOYAGE DES TACHES**, par M. **Fr. A. FLECK** (*Teint. prat.*, avril 1910).

V. — **BLANCHISSAGE (Technologie du —)**, par M. **KREMER** (*Rev. Blanch.*, septembre 1910).

Chiffres de production et devis d'installation-type concernant les blanchisseries des hôpitaux de l'Assistance publique. A Paris, la quantité de linge à laver varie de 2 à 3 kilogrammes par lit et par jour, soit au total, annuellement, plus de 20 millions de kilogrammes. Exposé de la marche du traitement : prix de revient.

A. C.

V. **LAVER (Machine à — perfectionnée)**, par M. **R. ENGLISCH** (*Rev. Blanch.*, septembre 1910).

Appareil à cylindre rotatif divisé en plusieurs compartiments.

V. — **CHIFFONS (Nettoyage et séchage des —)**, par M. **J. KAUFFMANN** (*Teint. prat.*, septembre 1910) (B. F. 412345).

Appareil pour le traitement par un solvant des graisses, puis le dépoussiérage par battage et ventilation.

V. — **ESSOREUSE pour récupération de la benzine** (*Teint. prat.*, avril 1910).

Essoreuse toupie à enveloppe recouverte hermétiquement au-dessus d'un chapeau amovible. L'essorage se fait dans e vide pour assurer l'évaporation complète de la benzine imbibant les tissus.

V. — **TACHES DE BOUILLE (Élimination des — sur les tissus)** (*Teint. prat.*, avril 1910).

Exposé de diverses recettes.

V. — **VÊTEMENTS (Microbes des — leur stérilisation par le benzinage**, par M. **A. CHAPLET** (*Teint. prat.*, juin 1910).

V. — **BLANCHISSAGE du linge en Hollande**, par M. **BUCHOZ** (*Rev. Blanch.*, juillet 1910).

Description des méthodes employées au début du siècle dernier.

V. — **BLANCHISSAGE du linge fin**, par M. **WURTZ** et **TANON** (*Rev. Blanch.*, août 1910).

V. — **DÉSINFECTION DU LINGE (Recherches sur la —)**, par M. le docteur **FORSTER** (*Rev. Blanch.*, août 1910).

Compte rendu de nombreux essais. L'auteur préconise une solution de 1/10 de savon du crésol, où le linge reste six heures.

V. — **BLANCHIMENT des toiles avant la naissance de l'industrie moderne**, par M. **A. CHAPLET** (*Rev. Blanch.*, août 1910).

Description des méthodes employées, à la fin de l'avant-dernier siècle, en Hollande et en Irlande.

V. — **BLANCHIMENT rapide des fibres textiles**, par M. **A. DELBECQUE** (*Rev. Blanch.*, août 1910).

Après décreusage, on traite en bain de permanganate, puis de bioxyde de baryum et eau oxygénée.

V. — **BLANCHIMENT des toiles**, par M. **CORMINBŒUF** (*Rev. Blanch.*, août 1910).

Après lessivage, on acide, on traite par des bains d'hypochlorite sodique, de permanganate seul ou additionné de bichromate, finalement on passe la solution de peroxyde de baryum.

V. — **LA CRASSE DES VÊTEMENTS**, par M. **H. CHRISTIANI** (*Teint. prat.*, juillet 1910).

Détermination de la quantité de crasse fixée par les divers linges et vêtements usagés usuellement : la teneur p. 100 passe de 0,06 (linge blanchi) à 4,4 et même 7,7 p. 100 (coton et soie doublant des cols de vêtements).

V. — **TISSUS (Stérilisation des — par repassage)**, par M. le docteur **FERRIER** (*Rev. Blanch.*, sept. 1910).

Sous l'influence du calendrage à chaud, l'eau d'imbibition est vaporisée et surchauffée, la température variant de 135° à 169° C. Dans ces conditions, les linges tachés de cultures microbiennes diverses sont désinfectés.

A. C.

V. — **BLANCHIMENT du varech**, par MM. **SABOURIN** et **MARINIER** (*Rev. Blanch.*, sept. 1910). (B. F. 412.909).

On emploie successivement des lessives de carbonate et sulfite sodiques, des bains d'hypochlorites légèrement acidifiés, agissant sur les varechs placés dans des extracteurs rangés en batterie pour permettre l'épuisement méthodique des liquides.

V. — **NETTOYAGE A SEC (L'évolution des procédés industriels de —)**, par M. **A. CHAPLET** (*Teint. prat.*, janvier 1910).

Le procédé Barbe (emploi de digesteur-essoreuse avec circulation de CO^2 chauffé, puis réfrigéré pour l'enlèvement de la benzine), dérive des inventions de Rambaud, de Bloche et de Deslandres (voir descriptions et schémas dans l'original). On pourrait le perfectionner par l'emploi d'une diffusion méthodique à deux circulations : solvant des graisses, puis gaz éliminant le liquide restant.

A. C.

V. — **BLANCHIMENT des fils et tissus par l'acide sulfureux dans le vide**, par M. **A. MARGOTIN** (*Rev. Blanch.*, janvier 1910).

V. — **MACHINES A LAVER le linge**, par MM. **HÉRET** et **FISHER** (*Rev. Blanch.*, mai 1910).

V. — **BLANCHIMENT DU LIN**, par M. **OVIGNEUR** (*Rev. Blanch.*, janvier à avril 1910).

Suite d'articles sur l'état actuel de cette technologie.

VII. — TEINTURE

§ A. — *Procédés et formules.*

VII. — **TEINTURE EN CHIFFONNAGE (Les taches dans la —)** (*Teint. prat.*, oct. 1910).

Précautions à prendre pour éviter de laisser sur les fibres des impuretés inapparentes, mais provoquant des taches lors de la teinture.

VII. — **NOIR D'ANILINE (Teinture en —)**, par M. **UDE** (*Teint. prat.*, janvier et mars 1910).

VII. **LIN (Teinture du — en pièces)**, par L. V. (*Teint. prat.*, août et septembre 1910).

VII. — **LAINE (Teinture des tissus — et mi-laine à effets multicolores)** (*Teint. prat.*, janvier 1910).

Recettes pour teindre des tissus contenant des effets colorés (naturellement en nuances solides à la surteinte).

VII. — **DRAP (Teinture du — en pièce)**, par MM. **J.-A. AUBRÉE** et **P. CHARDON** (B. F. 413031). — L'appareil des auteurs pour teindre les pièces de drap en laine et mi-laine est constitué par une cuve en fonte *a* de forme et de dimensions quelconques, et qui est divisée par la cloison *b* en deux compartiments, *c*, *d*. Dans chacun des compartiments c et *d* est disposée une bobine perforée *e*, en métal approprié, et destinée à recevoir le drap à teindre, — la pièce de drap ayant été

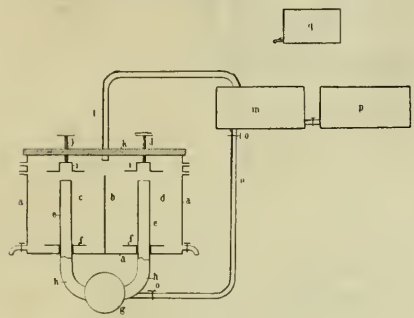
préalablement enroulée autour des bobines perforées *e*. La base de chaque bobine *e* porte un plateau *f* formant joint étanche avec la tubulure dans laquelle s'engage l'extrémité de chaque bobine.

La pompe *g*, qui envoie le liquide tinctorial dans chacun des compartiments *c* et *d*, est reliée aux bobines *e* par l'intermédiaire des tubulures *h*. La pompe *g* est actionnée, par un moyen mécanique quelconque, alternativement dans les deux sens.

A la partie supérieure des bobines *e*, on vient appliquer, pendant l'opération de teinture, un couvercle *i* commandé par une vis *j*, fixée dans le couvercle *k* disposé sur la cuve *a*. Ces couvercles ou chapeaux *i* permettent de teindre des pièces de différente largeur.

Une tubulure *l*, fixée par tous moyens appropriés sur le couvercle *k*, conduit le bain remontant par pression dans une cuve en charge *m*, servant à la préparation du bain.

Le bain contenu dans la cuve *m* est conduit à la pompe *g* par la tubulure *n*, munie d'un ou plusieurs



Appareil pour la teinture du drap en pièce.

robinets *o*. Le bain circule donc continuellement dans et en dehors de l'appareil.

Cette circulation offre un double avantage :

1° Il se passe dans l'appareil une sorte d'aspiration continuelle à travers les plis, aidant ainsi à la pénétration et à la régularité de l'opération tinctoriale.

2° La cuve de circulation *m*, reliée à la pompe *g*, est munie d'un malaxeur *p*, qui mélange parfaitement le colorant, dont la dissolution tombe goutte à goutte d'un réservoir à robinet *q*, situé au-dessus.

Cette dissolution se trouve ainsi étendue au maximum, elle arrive progressivement dans l'étoffe, facilite l'unisson de la teinte et permet les retouches ou rajoutés qui peuvent être nécessités après l'opération pour obtenir le ton exact demandé.

Pour teindre l'eau avec un produit approprié, acide acétique ou acétate d'ammoniaque par exemple, on porte le bain à une température de 90° et on le fait circuler dans l'appareil pendant vingt minutes. Si on désire obtenir des teintes foncées, ou si l'on emploie des colorants solubles, on charge ce premier bain de trempage avec les colorants qui doivent donner la teinte que l'on désire obtenir finalement. S'il s'agit de nuances claires, ou difficiles à unir, on fait un nouveau bain froid corrigé de moitié avec le premier bain de trempage (il faut, en effet, tenir compte des ingrédients qui restent dans l'étoffe après le premier bain) ; on fait circuler ce deuxième bain pendant dix minutes environ, sans en élever la température.

Si on faisait usage de colorants très peu solubles, on procéderait à un rinçage entre les deux opérations de trempage, car le second bain serait réchauffé par l'étoffe et porté, de ce fait, à une température de 40° à 50°.

Ces opérations préliminaires étant terminées, on verse le bain de teinture, en réglant les robinets *o* du conduit *n* de façon à ce que cette opération s'effectue dans un temps de vingt minutes environ. Quand le colorant est complètement injecté dans les deux compartiments *c* et *d*, on le laisse circuler pendant un quart d'heure sans le chauffer, puis en vingt minutes on porte le bain à l'ébullition.

On laisse bouillir pendant vingt minutes, après quoi on ajoute, pendant l'espace de dix minutes, le fixatif, que l'on laisse circuler dans l'appareil pendant un quart d'heure sans le chauffer ; l'opération de teinture est terminée et les pièces de drap laine ou mi-laine peuvent être enlevées.

Si l'on veut conserver certains bains, on pourra faire plusieurs cuves de circulation, communiquant avec la pompe par un tuyau collecteur.

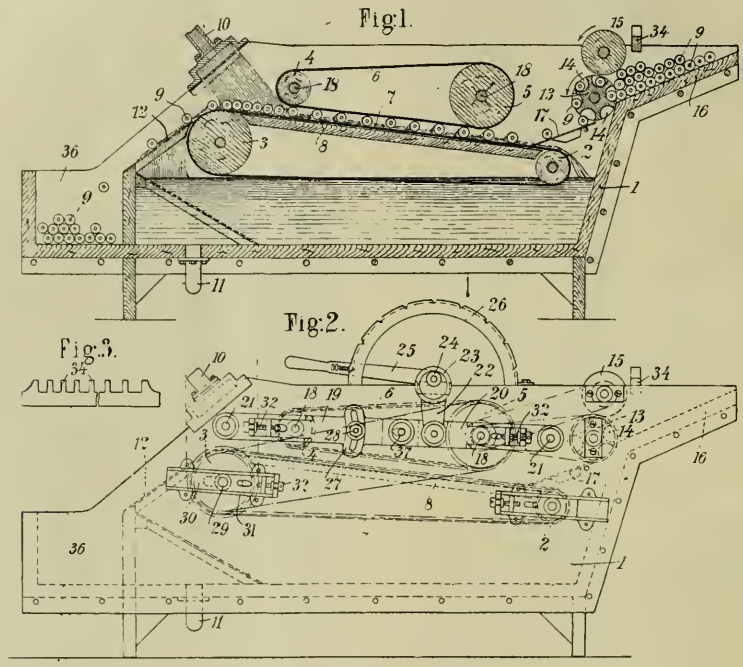
§ B. — *Machines et appareils.*

VII. — **BOBINES (Machine à teindre les —)**, par M. **E. HERZOG** (B. F. 414385). — Dans une cuve 1, destinée à recevoir de l'eau propre, sont montées deux paires de rouleaux, 2, 3 et 4, 5. Sur chacune de ces paires de rouleaux, est tendue une toile sans fin 6-7. Ces rouleaux, au moyen d'une commande appropriée, sont mis en rotation, de façon telle que les toiles qui les recouvrent se déplacent dans le même sens, la toile inférieure marchant un peu plus vite que celle de dessus. Au-dessous de la portion supérieure de la toile inférieure est disposée une table de guidage 8, sur laquelle se meut la toile laveuse, et qui constitue pour les bobines une surface de roulement fixe. L'intervalle qui sépare les deux toiles est calculé d'après le diamètre des bobines à laver. Or, si ces dernières sont introduites entre lesdites toiles, elles tournent dans le sens du mouvement de la toile inférieure, et avancent d'une quantité égale à la différence des vitesses des deux toiles laveuses. La toile laveuse inférieure passe dans l'eau, entraînant avec soi une certaine quantité de cette eau, laquelle mouille aussi la toile de dessus. Lorsque les bobines 9 arrivent entre les deux toiles laveuses, elles tournent dans l'eau, et la saleté qui adhère aux bobines est enlevée, non seulement par les toiles laveuses, mais aussi par l'eau qui lèche les bobines d'une façon intensive. A leur sortie, les bobines sont encore aspergées par une crépine 10, qui y projette de l'eau parfaitement propre, cette eau enlevant les particules sales qui pourraient encore adhérer librement aux bobines. Cette crépine sert également à amener entre les toiles, en quantité aussi grande que possible, de l'eau qui afflue contre les bobines, tandis que l'eau sale de la cuve s'écoule par le tuyau de vidange 11. En quittant le rouleau délivreur 3, les bobines arrivent sur une grille 12 montée dans un caisson collecteur 39, d'où l'ouvrière les retire. La grille 12, disposée à l'arrière du rouleau de sortie 12, sert à faire retourner dans la cuve l'eau entraînée par les bobines.

Mais, même avec cette machine, le lavage des bobines ne se fera d'une façon pratique et parfaite que si les bobines sont amenées aux toiles à des intervalles se succédant d'une façon régulière. Ceci ne pouvant se faire à la main avec une régularité et une précision suffisantes, les bobines sont amenées aux toiles par une toile sans fin munie à certains intervalles de gorges transversales, ou, comme dans le cas présent, par un cylindre rotatif 13, comportant sur sa périphérie un

certain nombre de rainures (cannelures) 14, dirigées dans le sens longitudinal du cylindre et dont les dimensions sont telles qu'une seule bobine puisse s'y loger dans le sens radial. Par contre, dans le sens axial du cylindre, il peut s'y placer autant de bobines que le permet la longueur du cylindre. Toutefois, si plusieurs bobines superposées venaient à être entraînées simultanément, celles qui ne se trouvent pas exactement dans les rainures sont rejetées par un cylindre 15, qui tourne dans le même sens et à une vitesse un peu plus grande. Lorsque le cylindre alimentaire à rainures se met à tourner, les bobines amassées sur la table 16 sont recueillies séparément dans les rainures, et elles y restent jusqu'à ce que la rainure où elles se trouvent ait, par la rotation du cylindre, atteint sa position la plus basse, ce qui fait sortir les bobines de la rainure et les fait rouler sur la toile laveuse inférieure en passant sur la plaque 17, pour arriver ainsi entre les deux toiles.

Afin de permettre le lavage, sur la susdite machine, de bobines de diamètres différents, il est nécessaire de pouvoir régler l'intervalle entre les deux toiles proportionnellement au diamètre des bobines. On peut arriver à ce résultat en soulevant ou abaissant, au moyen d'un dispositif quelconque, vis, coins, excentriques, etc. les coussinets des rouleaux sur lesquels passent les-



Machine à teindre les bobines.
Fig. 1, coupe longitudinale ; fig. 2, élévation latérale.

dites toiles. Dans la forme d'exécution de la machine représentée sur le dessin, le dispositif employé à cet effet est le suivant :

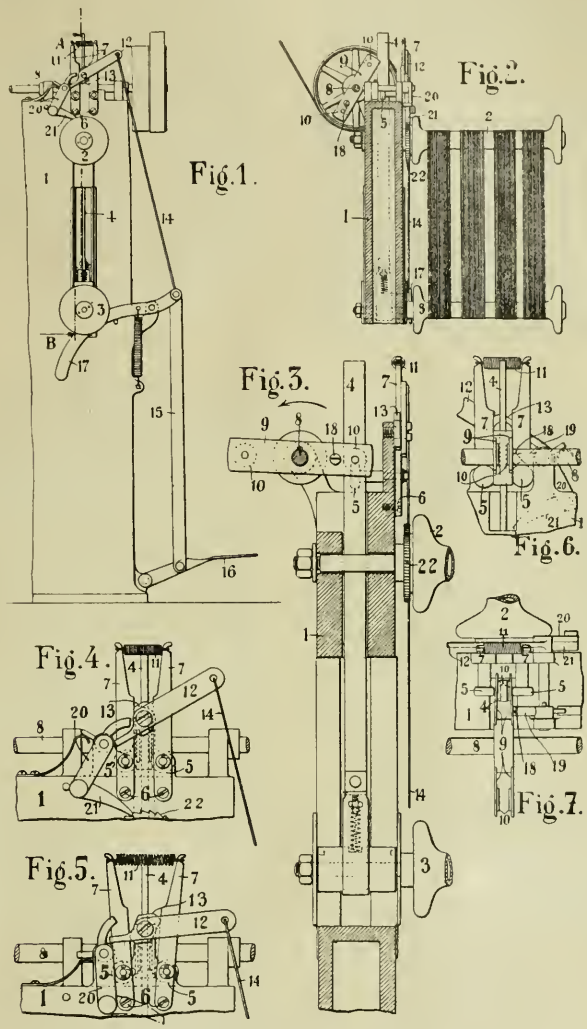
Les arbres 18 des rouleaux de la toile laveuse de dessus sont tourillonnés dans des bras de levier 19, 20, qui tournent autour des goujons 21. Ces bras de leviers sont reliés entre eux par une articulation à charnière 37, qui rend chacun des bras solidaire du mouvement de l'autre. Au levier 20 est relié un bras 22 partant du collier d'un excentrique 23, qui est tourillonné sur la cuve et sur lequel est encore claveté un levier de manœuvre à poignée 25. Si l'on déplace ce levier de manœuvre dans un sens ou dans l'autre, ce mouvement est transmis aux leviers 19, 20 dans le rapport de transmission de l'excentrique, et, suivant le sens de mouvement de la poignée, les rouleaux se trouvent soulevés ou abaissés ; l'écartement entre les toiles peut se lire sur un arc gradué 26 et, par suite, l'intervalle des toiles laveuses peut être immédiatement ajusté d'après le diamètre des bobines à laver.

L'ajustement des rouleaux après leur réglage s'effectue grâce à ce fait qu'après le dégagement du levier de manœuvre 25, ils sont maintenus d'abord par un cliquet de retenue que porte ce levier et qui s'engage dans des encoches de l'arc gradué, à la suite de quoi, par vissage d'un écrou d'un boulon 28 que comporte la cuve et qui est engagé dans un guidage 27 pratiqué dans le bras de levier 19, les rouleaux sont définitivement fixés à point.

VII. — **ÉCHEVEAUX (Dispositif pour redresser les —)**, par MM. **A. CLAVEL** et **F. LINDEMMEYER** (B. F. 411295). — Les écheveaux de fil et en particulier les écheveaux de soie se frisant à la teinture, on les redresse, c'est-à-dire on en parallélise les fils à nouveau, en les tendant par des chocs saccadés et en utilisant

souvent à cet effet un rouleau batteur mobile.

La machine inventée par les auteurs a pour but de redresser les écheveaux et en particulier les écheveaux de soie teints, suspendus à un rouleau porteur, au moyen d'un rouleau batteur, mobile dans le sens vertical, ledit dispositif se distinguant avantageusement des dispositifs connus de ce genre, en ce que, pour le déplacement vertical du rouleau batteur, on utilise une pièce coulissante verticale et une fourche rotative disposée de telle manière par rapport à ladite pièce coulissante et par



Dispositif pour redresser les écheveaux.
Fig. 1, vue d'ensemble ; fig. 2, coupe verticale ; fig. 3, coupe AB ; fig. 4 à 7, détails.

rapport à deux guides placés de part et d'autre de ladite pièce coulissante, qu'au cours de sa rotation elle passe entre lesdits guides, en ayant ses branches pressées par lesdits guides à frottement dur contre ladite pièce coulissante, pour entraîner cette dernière ainsi que le rouleau batteur vers le haut et les laisser tomber à nouveau, après que la fourche a passé à travers lesdits guides.

Le fonctionnement du dispositif a lieu comme suit :

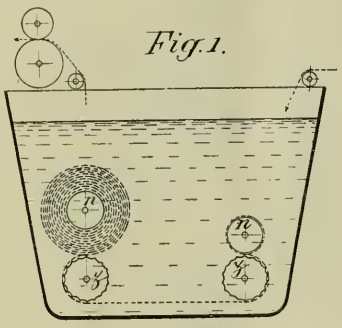
A chaque rotation de l'arbre 8, la pièce coulissante 4, ainsi que le rouleau batteur 3, sont soulevés et laissés retomber deux fois au moyen de la fourche double 9, de sorte que cette dernière exerce périodiquement un choc sur les écheveaux, en y frappant un coup sec ayant pour effet de les tendre chaque fois. De plus, à chaque rotation de l'arbre 8, les écheveaux sont déplacés d'une

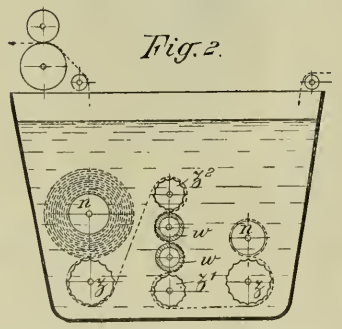
quantité déterminée autour des rouleaux 2, 3, ce qui assure un redressement régulier des écheveaux.

Pour accrocher et décrocher les écheveaux aux rouleaux 2, 3, on appuie sur la pédale 16 pour soulever le rouleau batteur 3.

En pratique, il est avantageux d'actionner simultanément par un arbre de commande commun plusieurs dispositifs semblables à celui qui vient d'être décrit, chacun de ces dispositifs pouvant être desservi indépendamment des autres.

VII. — **TEINTURE DES TISSUS (Cylindres enrouleurs actionnés par des cylindres entraîneurs pour la** –), par la **TEXTIL-MASCHINENFABRIK B. COHNEN** (B. F. 415522). — La marchandise est enroulée, au sein du liquide, sur deux cylindres enrouleurs distincts *n*, qui reçoivent leur mouvement de deux cylindres entraîneurs *z*. Comme la circonférence, ou plutôt la vitesse circonférentielle des cylindres entraîneurs *z* entre seule en ligne de compte pour le mouvement des cylindres à marchandises *n*, le mouvement de la marchandise qui s'enroule ou se déroule reste toujours le même et la marchan-





Dispositifs pour la teinture des tissus.

dise traverse le bain à la même vitesse au commencement de la pièce qu'à la fin de celle-ci. Or, pour opérer d'une manière rapide et uniforme la teinture à fond de la marchandise passant sur les cylindres *z*, ceux-ci ont été munis, à leur circonférence, de renfoncements ou cannelures longitudinales, par lesquelles le bain de teinture est entraîné lors de la rotation des cylindres, le volume de bain ainsi entraîné étant ensuite pressé dans la marchandise par le poids du cylindre *n* qui y repose, ce qui permet d'obtenir, dans un temps extrêmement court, la teinture à fond de la marchandise. Les renforcements ménagés dans les cylindres d'entraînement peuvent être disposés suivant la direction longitudinale ou d'une autre manière, étant donné que le ballot de marchandise, en raison de sa souplesse, enfonce les couches supérieures des marchandises constamment dans les renfoncements.

Pour réduire encore beaucoup plus le temps qu'exige la teinture des marchandises lourdes, on peut monter, entre les systèmes de cylindres d'entraînement et à marchandises représentés par la figure 1, d'autres cylindres, ainsi que le montre la figure 2. La marchandise passe alors, en quittant les cylindres *z* et *n*, d'abord sur le cylindre z^1, puis sur les deux cylindres *w*, *w* garnis d'un bandage, et enfin sur l'autre cylindre cannelé z^1. Par le fait que deux cylindres *w*, *w* garnis de bandages sont interposés entre les cylindres z^1, le bain de teinture est pressé tantôt dans l'endroit et tantôt dans l'envers de la marchandise.

VIII. — IMPRESSION

§ A. — *Procédés et formules.*

VIII. — **RONGEAGE (Procédé de — de fonds colorés)**, par la **SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE** (B. F. 413554). — En présence d'alcali les combinaisons organiques de l'ammonium agissent d'une manière destructive sur la plupart des colorants organiques. C'est particulièrement le cas, lorsque cette action a lieu à température élevée, et on peut utiliser avantageusement ladite action pour produire sur des fonds teints ou colorés des effets de rongeage blancs ou colorés. En effet, si l'on imprime sur du coton teint un mélange d'alcali et d'une combinaison d'ammonium, comme par exemple de chlorure de diméthyl-phénylbenzylammonium, et soumet le tissu ainsi imprimé au vaporisage, on obtient sur le tissu teint des effets de rongeage blancs. Si l'on ajoute à la couleur rongeante alcaline des colorants résistant à l'action destructive de la combinaison d'ammonium, on peut obtenir des effets de rongeage colorés. On obtient par le procédé qui fait l'objet de la présente invention, sur des tissus teints en nuances claires ou moyennes, des effets de rongeage blanc pur, sans additions aucunes et sans aucun traitement subséquent. Pour ronger des fonds teints en foncé, une addition de glucose est à recommander.

L'emploi de combinaisons d'ammonium pour ronger des fonds teints ou colorés a déjà été proposé, toutefois non comme rongeant proprement dit, mais seulement comme addition aux couleurs d'impression renfermant du formaldéhyde-sulfoxylate, en vue d'augmenter l'action rongeante de ce dernier corps. De ce procédé connu, le procédé qui fait l'objet de la présente invention se distingue conséquemment, en ce que l'effet rongeant est produit dans ce dernier uniquement par la combinaison d'ammonium et en l'absence de toute autre substance rongeante, telle qu'une préparation d'hydrosulfite.

On obtient des résultats particulièrement bons, en employant le chlorure de diméthylphénylbenzylammonium ; toutefois on peut employer d'autres combinaisons d'ammonium, telles que, par exemple, le chlorure de triméthylphénylammonium, les chlorures des tétraalkylammonium, le chlorure de triméthylbenzylammonium et même des combinaisons d'ammonium qui sont elles-mêmes des colorants, tels que le *phosphine brillant 5 G*, le *vert de méthyl*, etc.

Le procédé peut être appliqué aux fonds de colorations des plus variées, mais il convient particulièrement au rongeage des teintures exécutées au moyen de colorants teignant en cuve.

Exemple I. — *Blancs rongés :*

Le tissu, teint par exemple à l'*indigo*, au *violet ciba*, au *vert ciba*, à l'*orangé hélindone* ou au *rouge thioindigo*, est imprimé avec le mélange suivant :

300 grammes d'une substance de gomme à 1 : 1 ;

100 grammes de chlorure de benzyldiméthylphényl-ammonium et

100 grammes de soude caustique à 40° B.

Après impression et séchage, on vaporise à l'appareil Mather-Platt et rince.

Exemple II. — *Rouges rongés :*

Le tissu, teint par exemple au *bleu ciba* ou à l'*indigo MLB 6B*, est imprimé avec la couleur rongeante suivante :

650 grammes d'une solution de gomme à 1 : 1 ;

150 grammes de *rouge B* pour impression au chrome ;

100 grammes de chlorure de diméthylphénylbenzyl ammonium et

100 grammes de soude caustique à 40° B.

Après impression, on sèche, vaporise, etc.

Exemple III. — *Jaunes rongés :*

La couleur rongeante a la composition suivante :

25 grammes de jaune d'*alizarine 5 G ;*

165 grammes d'eau ;

550 grammes de gomme ;

100 grammes de chlorure de diméthylphénylbenzyl-ammonium ;

100 grammes de soude caustique à 40° B., et

60 grammes de mordant de chrome, alcalin.

Ou bien la composition suivante :

600 grammes d'une solution de gomme à 1 : 1 ;

100 grammes de chlorure de dyméthylphénylbenzyl-ammonium ;

100 grammes de chlorure de diméthylphénylbenzyl-ammonium.

100 grammes de soude caustique à 40° B. ;

200 grammes de *jaune cibanone R* à 10 p. 100.

VIII. — **ALIZARINE (Impression de l' — sans huile pour rouge)**, par **MEISTER, LUCIUS & BRÜNING** (B. F. 413836). — Dans l'impression de l'alizarine on a déjà recommandé antérieurement d'ajouter de l'acide ricinoléique à la couleur d'impression, au lieu de préparer le tissu avec l'huile pour rouge ; cependant les impressions obtenues de cette façon sont loin d'être aussi vives que celles obtenues sur tissu préparé à l'huile pour rouge.

Les auteurs ont constaté qu'en ajoutant des acides gras saturés d'un poids moléculaire élevé aux acides oxyoléiques, on obtient des produits qui, introduits dans la couleur d'impression d'alizarine, donnent de très bonnes impressions, nullement inférieures à celles produites sur le tissu préparé à l'huile pour rouge. En outre, ces produits nouveaux présentent les avantages suivants sur l'huile pour rouge : l'huilage préalable du tissu est supprimé, d'où une économie considérable de temps et de main-d'œuvre ; en outre, l'huile n'est appliquée qu'aux parties imprimées ; par conséquent, on économise de l'huile et évite surtout que les parties non imprimées jaunissent, ce qui est le cas si le tissu est huilé préalablement.

Exemple : 40 parties d'acide ricinoléique sont additionnées de 60 parties d'acide cocinique, puis on brasse jusqu'à liquéfaction et obtient ainsi une solution limpide.

VIII. — **PAPIER PEINT imitant les étoffes dites imberlines damassées**, par MM. **DES-FOSSÉ** et **KARTH**) (B. F. 14954).

L'industrie du papier peint a cherché de tout temps à reproduire les étoffes d'ameublement.

Prenant comme exemples, dans ces étoffes, les « pékins » et les « damas », on est arrivé à les reproduire par les moyens usuels et à rendre les effets d'une façon satisfaisante.

Pour les « pékins », on en a reproduit en couchant un fond mat ou brillant, sur lesquels on a imprimé une ou plusieurs rayures, le plus souvent d'une même couleur.

On a aussi imprimé des rayures multicolores, soit en couleurs opaques, soit avec des micas teintés.

Pour les « damas » on en a reproduit également en appliquant sur un fond mat ou brillant le dessin « damas », généralement à un ton, pour obtenir un effet de ton sur ton.

On a également imprimé quelquefois ces « damas » avec des micas teintés.

On a aussi, soit pour les « pékins », soit pour les « damas », imprimé des couleurs mates sur un fond mat, et obtenu l'effet du brillant au moyen d'un mica passé après coup sur toute la surface du mica.

La présente invention a pour objet un papier peint imitant les étoffes dites « imberlines damassées » ou étoffes offrant la combinaison du « damas » et du « pékin ».

Ce produit nouveau se caractérise essentiellement, pour une imitation parfaite de l' « imberline damassée », en ce que le dessin plein du « damas », formé par des bandes de couleurs, diverses varie en même temps que les couleurs du « pékin » qui l'accompagne.

Autrement dit, en prenant un exemple, si l'on exécute un « pékin » multicolore à bandes alternées en nuances crème, rouge et verte, on obtient sur la bande crème un « damas » en crème, sur la bande rouge « un damas » en rouge, et sur la bande verte un « damas » en vert.

Pour obtenir le papier peint imitant l' « imberline damassée », on peut utiliser les procédés courants dans l'industrie du papier peint.

On peut notamment imprimer autant de cylindres ou de planches qu'il est nécessaire : trois, par exemple, pour exécuter un « pékin » dans les trois couleurs alternées : crème, rouge et vert, et sur chacune des rayures on vient imprimer une couleur de « damas » en harmonie avec celle de la rayure, c'est-à-dire imprimer, en plus foncé ou en plus clair, le « damas » en crème sur la bande crème, en rouge sur la bande rouge, en vert sur la bande verte.

On peut évidemment obtenir ces trois nuances de « damas », soit avec trois planches, soit avec trois cylindres marchant en même temps. Mais dans le premier cas, la main-d'œuvre est triple, et dans le second cas on se heurte à la difficulté d'obtenir de la netteté dans l'impression, celle-ci tombant fraîche sur des bandes humides.

Le procédé qui va être décrit permet d'obtenir le papier peint du genre des « imberlines damassées », sans les frais et les difficultés de fabrication ci-dessus.

Sur le papier, on imprime, soit au cylindre, soit à la planche, le « damas » qu'il s'agit de reproduire, et cela d'une couleur uniforme, donc en une seule main-d'œuvre. Puis, sur le « damas » ainsi imprimé on fait

passer les rayures en diverses couleurs, mélangées ou non de matières brillantes. On emploie à cet effet des couleurs transparentes, desorte que la couleur employée à produire le « damas », se trouvant attaquée par les couleurs variées, des rayures prend la couleur de chacune d'elles et se détache en crème sur la rayure crème, en rouge sur la rayure rouge, en vert sur la rayure verte, ce qui donne l'effet cherché.

VIII. — **COLORANTS IMPRIMÉS SUR TAPIS (Solidité à la lumière des —)**, par M. **DAVID PATERSON** (*J. Soc. Dyers and Col.*, t. **26**, p. 152; 1910).

Il existe une certaine incertitude relativement à la solidité des colorants imprimés sur tapis, lorsqu'on la compare à celle des mêmes colorants sur tissus teints en bain de teinture. L'application du colorant se fait sous la forme d'une pâte, qui est imprimée d'une façon analogue à celle employée pour l'impression des tissus de laine et du calicot; la pâte renferme les colorants, les mordants et les acides nécessaires; après son application, la tapisserie est vaporisée sous une faible pression, pendant une demi-heure ou plus. Le colorant se trouve ainsi fixé sur la fibre de la laine, qui est ensuite lavée et séchée. Lorsque ces opérations sont bien conduites et faites avec soin, la solidité du colorant au lavage, au frottement et à la lumière est absolument identique à celle de la teinture en bain, contrairement à ce qu'avaient trouvé J. Bright et Bros et R. E. Oldroyd (*J. Soc. Dyers and Col.*, p. 36, 1910).

La solidité d'un colorant dépend uniquement de sa nature et non du mode de teinture employé. Les expériences comparatives effectuées avec la tartrazine, le jaune quinoléine, le vert acide solide, le bleu ciel solide, le jaune naphtol, l'azocarmin, les verts acides, etc., ont montré qu'après une exposition de 500 heures à la lumière solaire, les échantillons teints en bain et les échantillons imprimés étaient identiques. C'est ainsi que le bleu ciel solide, qui devient plus foncé après exposition à la lumière solaire, se comporte de même sur tissu teint ou imprimé.

Contrairement à ce qui a été indiqué par différents auteurs, on peut donc considérer les impressions de colorants sur tapis comme possédant une solidité absolument semblable à celle des teintures en bain.

P. CARRÉ.

IX. — APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

IX. — **IMPERMÉABILISATION des vêtements**, par le M. docteur **HILLER**. (*Teint. prat.*, oct. 1910.)

Etude de l'action des imperméabilisants, du prix de revient du traitement, de la durée d'efficacité à l'air et à l'eau.

IX. — **APPRÊT DES ÉTOFFES pour enveloppes de ballon**, par M. **MASSELON** (*Caoutchouc et Gutta-Percha*, 1910, pp. 3611-3615 et 3703-3707).

Ces tissus sont formés en superposant des étoffes et de deux à quatre couches d'apprêts à base de caoutchouc. Détail de composition des différents types d'étoffes à ballon, à ballonnets intérieurs, à ailes d'aéroplanes. Méthodes pour les essais de résistance à l'éclatement et d'étanchéité aux gaz.

IX. — **FILS BRILLANTS à éclat métallique**, par **FARBENF. v. F. BAYER** (B. F. 408370-12469). —

On peut augmenter l'adhérence du revêtement aun oyau ou âme, en faisant usage de fils ou bandes métalliques présentant déjà un enrobage ou une enveloppe en papier, coton ou matière analogue.

Lorsque des fils ou bandes de ce genre sont traités par les solutions d'acétate de cellulose sus-mentionnées, on obtient des fils métalliques très durables, susceptibles d'être employés par exemple pour remplacer les fils métalliques dans les chapeaux ou les fleurs, ou les fils conducteurs électriques, qui, jusqu'à présent, étaient fabriqués en enrobant par filage un fil métallique dans de la soie ou du coton teint.

Ces nouveaux fils diffèrent essentiellement de ceux mentionnés dans le mémoire annexé au brevet, États-Unis, n° 695127, du 11 mars 1902, et renfermant du caoutchouc comme support; cette différence consiste en ce que le revêtement de cellulose acétylée adhère beaucoup mieux sur les fils ou bandes métalliques enveloppées de papier ou de substances analogues, attendu que les celluloses acétylées s'unissent mieux à ces supports dans lesquels elles peuvent pénétrer.

Exemple. — On entoure de papier soie un fil de cuivre, qu'on fait ensuite passer lentement à travers une dissolution à 10 p. 100 d'acétate de cellulose dans le chloroforme, ledit acétate étant obtenu d'après le procédé qui fait l'objet du brevet français n° 317007, du 18 décembre 1901.

De cette façon, on obtient un fil qui a de la valeur au point de vue technique, parce que le noyau métallique est complètement isolé.

En ajoutant des colorants ou des bronzes métalliques à la solution d'acétate, on obtient, comme dit plus haut, des fils ou rubans teints ou à éclat métallique.

IX. — **APPRÊT des tissus de laine** par M. **UDE** (*Teint. prat.*, mars 1910).

IX. — **PLISSER (Machine à — les tissus)**, par MM. **TONNAIRE** et **DELENONCOURT** (*Teint. prat.*, mai 1910).

IX. — **PLISSER (Machine à — les tissus)**, par M. **EZBELENT** (*Teint. prat.*, juillet 1910).

Description de l'appareil, pouvant faire automatiquement des plissés plats et plissés accordéons.

IX. — **ENCOLLAGE DU COTON en écheveaux**, par M. **UDE** (*Teint. prat.*, juin 1910).

IX. — **APPRÊTS HYDROFUGES et enduits imperméables sur tissus**, par M. **A. CHAPLET** (*Rev. gén. Chimie*, avril 1910).

Les procédés sont exposés par groupes : enduits caoutchoutés, à base d'huiles siccatives, de paraffine, d'albuminoïdes (caséine et gélatine), de sels cellulosiques, de combinaisons complexes ; apprêts à base d'acétate et de tannate d'alumine, de savons d'alumine, de savons de cuivre, de composés du zinc et de la chaux. Très nombreuses recettes et indications bibliographiques.

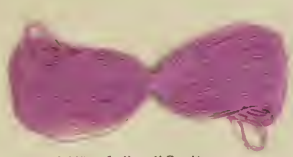
IX. — **APPRÊTS INCOMBUSTIBLES (les)**, par M. **A. CHAPLET** (*Rev. Blanch.*, juin 1910).

Exposé des travaux de Gay-Lussac (1821) et de Lochtin (1895) sur le pouvoir ignifuge des différents sels. Revue des nombreux brevets et publications concernant les apprêts incombustibles à base de sels ammoniacaux, à base de silicates, composés de borates et de tungstates, à base de produits divers. Nombreuses recettes d'apprêts, efficacité comparée. A. C.

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES.
LE TEINTURIER PRATIQUE.

Colorants de cuve.

1.



0,125 g Indigo KG pâte
0,375 g Rouge Thioindigo 3B pâte

2.

2 g Brun Thioindigo G pâte
2 g Indigo KG pâte

3.

1 g Brun Thioindigo G pâte

4.

4 g Brun Thioindigo G pâte
0,5 g Indigo KG pâte

5.

3 g Orangé Thioindigo R pâte

6.

0,5 g Rouge Thioindigo BG pâte

7.

4 g Brun Thioindigo G pâte

8.

2,8 g Indigo KG pâte

9.

0,5 g Indigo KG pâte
2 g Orangé Thioindigo R pâte

10.

8 g Rouge Thioindigo 3B pâte

PRODUITS DE LA MAISON KALLE & CO. AKTIENGESELLSCHAFT, BIEBRICH.

Procédé de teinture.

Préparation des cuves-mères.

Orangé Thioindigo R pâte

10 kg. colorant en pâte
1 l. soude caustique 40° Bé.
15 l. eau
1 kg. carbonate de soude calc.
1 kg. hydrosulfite en poudre.

Rouge Thioindigo BG pâte

10 kg. colorant en pâte
4 l. soude caustique 40° Bé.
100 l. eau
2 l. huile brillante Monopole ou Puropol
2,5 kg. hydrosulfite en poudre.

Rouge Thioindigo 3B pâte

10 kg. colorant en pâte
3 l. soude caustique 40° Bé.
15 l. eau
2 kg hydrosulfite en poudre.

Brun Thioindigo G pâte

10 kg. colorant en pâte
2 l. soude caustique 40° Bé.
50 l. eau
1 l. huile brillante Monopole ou Puropol
1,25 kg. hydrosulfite en poudre.

Indigo KG pâte

10 kg. colorant en pâte
5 l. soude caustique 40° Bé.
80 l. eau
2 l. huile brillante Monopole ou Puropol
4 kg carbonate de soude calc.
2,5 kg. hydrosulfite en poudre.

On mélange le colorant avec la quantité donnée de soude caustique, puis on dilue avec la quantité donnée d'eau, en remuant bien, on ajoute ensuite les autres ingrédients dans l'ordre indiqué. On remuera soigneusement à plusieurs reprises pendant les premiers instants, puis on laissera reposer jusqu'à réduction complète, en maintenant la température à 50--60° C. Pour l'Orangé Thioindigo R pâte, le Rouge Thioindigo BG pâte et le Brun Thioindigo G pâte, on pourra même la porter jusqu'à 70° C. En tous cas la réduction est complète lorsqu'on a obtenu une solution claire.

Préparation d'une cuve de teinture de 1000 litres.

On dispose dans le récipient 900 litres d'eau, à laquelle on ajoute 100–150 grs. d'hydrosulfite en poudre, et 50–75 cc. de soude caustique 40° Bé, on remue et après avoir laissé reposer ½ heure à 1 heure on ajoute la quantité nécessaire de cuve-mère. On remue de nouveau et laisse reposer quelque temps, après quoi on peut commencer à teindre, le bain étant maintenu à 30–40° C.

Des additions de sels, sulfate de soude ou sel marin (10–30 grs. par litre) facilitent l'épuisement de la cuve; ces additions sont surtout recommandées pour les nuances foncées.

Après teinture, exprimer uniformément et le plus complètement possible, au besoin égaliser à la cheville, et étendre pour l'oxydation, rincer ensuite et savonner bouillant.

Les quantités données de colorant s'entendent pour le premier bain; pour le bain courant elles se réduisent;

pour le Rouge Thioindigo BG pâte	de 50%	pour les tons foncés.
„ le Rouge Thioindigo 3B pâte	„ 50%	
„ l'Orangé Thioindigo R pâte	„ 40%	
„ le Brun Thioindigo G pâte	„ 40%	
„ l'Indigo KG pâte	„ 40%	

Pour les tons clairs, le bain épuise mieux, de sorte que les additions pour le bain courant seront proportionnellement plus fortes que pour les tons foncés.

On teint en un passage de 20 minutes, dans une proportion de bain 1 : 20.

IX. — **APPRÊTS ANTISEPTIQUES**, par M. **HERÇAY** (*Rev. Blanch.*, avril 1910).

Étude des conditions de formation des « trésalures » de cotonnades apprêtées et des moyens d'en empêcher la venue par l'adjonction des antiseptiques divers aux masses d'apprêts.

IX. — **CHLORAGE DE LA LAINE**, par M. **A. CHAPLET** (*Rev. Blanch.*, avril 1910).

Étude bibliographique complète des travaux sur l'action du chlore sur la laine, la pratique du chlorage industriel des fils et tissus, l'emploi de succédanés du chlore.

IX. — **APPRÊT DES TISSUS (Examen qualificatif de l' —)**, par M. **W. MASSOT** (*Rev. Blanch.*, février 1910).

IX. — **LINGE empesé hydrofuge et lavable**, par M. **DOUQUÉ** (*Rev. Blanch.*, janvier 1910).

Application, après apprêt usuel, d'un enduit à base de collodion.

X. — DIVERS

X. — **INDUSTRIES du blanchiment, de la teinture et de l'impression**, par M. **O. PIEQUET** (*Teint. prat.*, février 1910).

Exposé de leur état actuel.

X. — **LE BLANCHIMENT ET LA TEINTURE AUX INDES**, par M. **JOH. KAUERMANN** (*Farb., Zeit.*, t. **21**, p. 198 ; 1910).

Le blanchiment et la teinture aux Indes, principalement dans l'intérieur du pays, se font encore par des procédés très rudimentaires. Les vêtements, qui sont du reste rarement nettoyés, sont simplement frottés, puis lavés à l'eau ; l'usage du savon est encore peu répandu. La teinture se fait, pour ainsi dire, d'une façon individuelle, au moyen de pâtes toutes préparées, qui se vendent en petits paquets de 1/2 à 1 livre comme le sucre et le café en Europe, et dont la vente constitue un débouché important pour l'Allemagne. On ne trouve encore de blanchisseries et de teintureries modernes que dans les centres importants, comme Bombay, Ahmedabad.

Les tissus de coton sont ceux qui sont le plus fréquemment employés. Le tissu brut, en pièce, est d'abord ramolli par quelques jours d'immersion dans l'eau. Le dhobi (blanchisseur) le découpe en morceaux de 1 m. 5, qu'il frotte sur une pierre et qu'il lave dans plusieurs eaux ; ces morceaux sont ensuite introduits dans un récipient en cuivre de 50 à 60 litres, en laissant au milieu une cavité que l'on remplit de sadikar (le sadikar est une solution d'une terre alcaline qui se trouve dans les districts du sud de l'Inde, et qui renferme de la potasse et du sulfure de sodium) ; on fait bouillir 24 heures, le tissu prend alors une teinte terreuse, il est lavé et le blanchiment est achevé par une exposition de 4 à 5 jours au soleil. Dans les grands centres, on se sert maintenant du chlorure de chaux et des acides, aux dépens de la solidité des tissus et des vêtements.

La laine et la soie sont nettoyées par les indigènes au moyen d'un savon de la noix du Sapindus Trifoliatus Sapindacae nommé *Ritba* dans l'Hindoustan. Ce fruit pousse sur des arbres analogues à nos poiriers. Les noix sont broyées et projetées dans l'eau bouillante ; on laisse un peu reposer, on décante la solution, on la dilue d'eau et on l'utilise pour le lavage. Cet extrait possède toutes les propriétés d'un bon savon ; il est neutre lorsqu'il est fraîchement préparé, et devient légèrement acide au bout de quelques jours. Il est préférable au savon naturel pour le nettoyage de la laine et de la soie. Après plusieurs lavages on obtient une laine d'un beau blanc. Le blanchiment chimique de la laine et de la soie n'est pas encore connu des indigènes.

P. CARRÉ.

BREVETS FRANÇAIS PUBLIÉS JUSQU'AU 31 OCTOBRE 1910[1]

II. — PRODUITS CHIMIQUES

§ A. — *Minéraux.*

Procédé de préparation d'hydrosulfites exempts d'eau [*Société industrie chimique*] (B. F. 414531, du 6 avril au 5 septembre 1910). (Analysé p. 358).

HYDROSULFITE. — **Procédé de production d'aldéhydesulfoxylates** [*Blumberg et Rindskopf*. (B. F. 414013, du 24 mars au 24 août 1910). (Analysé p. 358.)

§ B. — *Organiques.*

Procédé de production d'anthraquinone et de ses dérivés [*Badische*] (B. F. 416735, du 3 juin au 27 octobre 1910).

On mélange 100 kilogrammes de nitrobenzène avec 30 kilogrammes de peroxyde d'azote, et on y incorpore, à 15° C., 25 kilogrammes d'anthracène. Après quelques heures de contact, on chauffe à 100° C. Après cessation de dégagement d'oxyde azotique, on laisse refroidir et essore l'anthraquinone formée, qu'on lave ensuite. Le rendement et la pureté sont excellents. On peut opérer avec l'anthracène β-sulfonique.

Transformation de l'oxyde de carbone du gaz d'eau en méthane [*L. Vignon*] (B. F. 416699, du 12 août 1909 au 26 octobre 1910).

On fait passer le gaz d'eau, à 400°, sur un mélange d'hydrate de chaux et de chaux vive.

III. — MATIÈRES COLORANTES

§ B. — *Organiques artificielles.*

AZOÏQUES. — **Matières colorantes noires et le procédé pour leur fabrication** [*F. Bayer*] (3e add. 12700, du 30 mars au 26 oct. 1910, au B. F. 405928).

On remplace les 2-arylamino-8-naphtol-6-sulfoniques par la β-naphtylamine ou ses produits de substitution, et sulfone s'il y a lieu les couleurs foncées. Elles teignent la laine du rouge au bleu.

Procédé pour la production d'un colorant azoïque [*F. Bayer*] (B. F. 416472, du 27 mai au 21 octobre 1910).

Le colorant : 2-4 dinitraniline + 2-amino-8-naphtol-6-sulfo teint la laine, sur bain acide, en bleu noir.

(1) Pour se procurer l'un quelconque de ces brevets, il suffit d'envoyer à la *Revue* 1 fr. 50 en mandat-poste, en timbres français, en timbres-coupons internationaux.

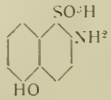
Perfectionnements apportés à la fabrication de matières colorantes teignant directement le coton [*Read Holliday*] (B. F. 416898, du 3 juin au 31 octobre 1910).

Combinaison de :

e. Chlorodiazobenzene — acide H — diazobenzidine — *m* phénylènediamine. Le colorant formé teint directement le coton en noir.

Procédé de fabrication d'un acide aminooxynaphtalène-sulfonique et de matières colorantes azoïques qui en dérivent [*Kalle*] (B. F. 416963, du 4 mai au 3 novembre 1910).

En chauffant, à 150° C., 800 kilogrammes d'alcali caustique et 400 kilogrammes d'un gâteau à 50-60 p. 100 2-aminonaphtalène 1-5 disulfonate de soude, puis à 210-230° C., on obtient, après une demi-heure de fusion, l'acide :



Ce nouvel acide, en solution diazoïque acide, perd son groupe sulfo *1* ; mais en solution alcaline on obtient des colorants très clairs de ton.

Avec la benzidine, on a une couleur teignant directement le coton en violet rouge, devenant bleu rosé par diazotation sur la fibre et combinaison avec le β-naphtol.

Les dérivés acydilés du nouvel acide se comportent de même.

La *p*-toluidine et le dérivé benzoylé du 2-naphtol 1-5 disulfo donnent un rouge écarlate pur.

LAQUES. — **Procédé de fabrication d'un colorant monoazoïque rouge** [*Meister*] (B. F. 416275, du 23 mai au 15 octobre 1910).

En remplaçant dans le colorant *5*-amino *2*-chloro *1*-toluène sulfo + β-naphtol (B. F. 328131) par le β-naphtoïque (p. f. 216° C.), les laques obtenues tirent plus sur le bleu et sont plus pures et plus vives.

THIO-INDIGO. — **Production de colorants halogènes teignant en cuve à la manière de l'indigo** [*Société indust. chim.*] (8e add. 12692, du 14 août 1909 au 26 octobre 1910, au B. F. 392627).

On brome 2 p. thioindigo avec 20 p. brome et 0 p. 2 iode, à 15° C., puis 5 à 6 heures à 70-85° C. Le colorant formé comprend 45 p. 100 tribromethioindigo et 65 p. 100 tétrabromethioindigo.

Il teint, sur cuve, la laine et le coton en rouge violet.

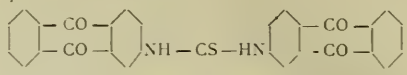
Procédé de fabrication de nouvelles matières colorantes formant cuve [*Meister*] (B. F. 416414, du 6 août au 19 octobre 1910).

En réduisant l'*o. o.* dinitrothioindigo et ses dérivés chlorés, comme le *p. p.* dichlorothioindigo, on obtient des thioindigos aminés, qui, sur cuve teignent le coton et la laine en nuances solides allant du gris bleuâtre au bleu noirâtre.

ANTHRACÈNE. — **Nouveaux dérivés anthraquinoniques** [*Badische*] (B. F. 416734, juin-27 oct. 1910).

En traitant les aminoanthraquinones ou leurs dérivés, en solution, ou en suspension, par le perchlorméthylmercaptan en présence ou non d'agents catalytiques ou d'agents susceptibles de fixer l'acide chlorhydrique, on obtient de nouveaux dérivés, employables directement comme colorants ou servant de matières premières pour d'autres colorants.

La *2*-aminoanthraquinone et le perchlorméthylmercaptan forment le colorant :



teignant le coton, sur cuve à l'hydrosulfite, en rouge brun, passant à l'orange par lavage et oxydation à l'air.

Production de nouveaux colorants de la série anthracénique et de nouvelles matières premières applicables à leur fabrication [*Société ind. chim.*] (2e add. 12691, du 18 août au 26 oct. 1910, au B. F. 398015).

30 p. du colorant brut, obtenu en fondant la *2*-méthylanthraquinone avec du soufre à 250-300° C., sont chauffées 3 à 4 heures, à 140-150° C. Après refroidissement, on isole le produit et on le lave ; puis on le traite à froid, puis à chaud par de l'hypochlorite de soude, jusqu'à réaction de chlore. Le colorant formé teint, sur cuve, le coton en brun rouge passant par oxydation à l'orange.

VII. — TEINTURE

§ B. — *Machines et appareils.*

Dispositif pour redresser les écheveaux [*Farberei et appretur ges. v. A. Clavel et F. Lindenmeger*] (B. F. 411295, du 5 juillet au 13 juin 1910). (Analysé p. 362.)

Machine à laver, humecter ou colorer des objets cylindriques, particulièrement des bobines de filés. [*E. Herzog*] (B. F. 414385, du 1er avril au 1er septembre 1910). (Analysé p. 361.)

Dispositif comportant deux cylindres enrouleurs actionnés par des cylindres entraîneurs et destinés à la teinture de tissus en pièces au sein du bain [*Textil-Maschinen F. B. Cohnen*] (B. F. 415522, du 4 mai au 28 septembre 1910). (Analysé p. 364.)

Procédé et composition pour la teinture des cheveux et des fourrures [*Aei. gessel. f. Anilin-fab.*] (B. F. 413877, du 21 mars au 20 août 1910). (Analysé p. 326.)

PAPIER. — **Papier peint imitant les étoffes dites « imberlines damassées » et procédé de fabrication** [*Société anc. établis. Desfossé et Karth*] (B. F. 415954, du 30 juin au 15 septembre 1910.) (Analysé p. 365.)

VIII. — IMPRESSION

§ A. — *Procédés et formules.*

Procédé de rongeage de fonds colorés [*Société Ind. Chimique*] (B. F. 413554, du 12 mars au 12 août 1910). (Analysé p. 364.

Produits organiques utilisables dans l'impression de l'alizarine et leur fabrication [*Meister*] (B. F. 413836, du 18 mai au 19 août 1910). (Analysé p. 365.

IX. — APPRÊTS

§ A. — *Procédés et formules.*

Fils brillants à éclat métallique [*Farbenf. v. F. Bayer*] (1re add. 12469, du 13 avril au 23 septembre 1910, au B. F. 408370). (Analysé p. 366.

Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE.

Tours. — Imprimerie E. ARRAULT ET Cie.

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1910 (t. XIV)

I. Table des Matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A, par numéros ; B, par noms d'auteurs ; C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Acénaphtène (Recherches dans la série de l'), par MM. *F. Ullmann* et *E. Cassirer*, 205.

Adsorption (Sur l' de certaines matières colorantes, par M. *Leo Vignon*, 250.

Aldéhyde sulfoxylates (Procédé de production d'), par MM. *Blumberg* et *Rindskopf*, 358 (voir aussi *hydrosulfites*).

Alizarine Sur une modification au tarif des douanes en ce qui concerne l'), par M. *Emile Blondel*, 237. — Rouge et rose d' sur tissu non huilé, 38. — (Impression de l') sans huile pour rouge, par *Meister, Lucius und Brüning*, 365. — Préparation riche, sèche et soluble de l' pour la teinture, par *Chem. Fab. Landshoff und Meyer*, 359.

Amines (Diazotation des bases faibles peu solubles), par M. *O.-N. Witt*, 81.

m-**Aminophénol** (Produits de condensation avec l'acide mellique). Rapports entre la couleur, la fluorescence et la constitution de ces composés, par MM. *Oswald Silberrad* et *Ch. Smart Roy*, 204.

Analyse (Les méthodes d' des matières colorantes artificielles. Leur unification. Travaux préliminaires à effectuer en vue du congrès de chimie appliquée de 1912. Sous-commission spéciale désignée à cet effet, 309.

Anthraquinone (Recherches dans la série de l'), par M. *E. Ullmann*, 234.

Apprêt des étoffes pour enveloppes de ballons, par M. *Masselon*, 366. — hydrofuges et enduits imperméables sur tissus, par M. *A. Chaplet*, 366.— incombustibles, par M. *A. Chaplet*, 366. — antiseptiques, par M. *Herçay*, 367. — des tissus (Examen qualificatif de l'), par M. *W. Massot*, 367.

Auxochrome (Action) des groupes amino et aminophényle, par M. *J. Picard*, 122.

Avis explicatif, 128, 246.

Azoïques (Rapport entre la constitution chimique et la solidité à la lumière des colorants), par M. *E.-R. Watson*, 121. — (Influence des ions hydroxyles sur la copulation), par M. *G. Heller*, 203.

Azote Sur le rougeage de l'indigo par les produits oxygénés de l'), par M. *Félix Binder*, 169.

o-**Azothio-anisol** et *o*-thio-anisidine, par M. *K. Brand*, 117.

Bases de Schiff (Sels colorés des) (Sels des bases formées par condensation de la *m*-amino-diméthylaniline et de la *m*-aminodiéthylaniline avec les aldéhydes aromatiques), par M. *F.-P. Moore*, 204.

Benzine (Danger de la au point de vue hygiène, 357. — (Sur les à détacher, par M. *A. C.*, 357.

Benzoylénebenzimidazol, par MM. *H. Rupe* et *K.-G. Thies*, 206.

Bibliographie. — *Der Indigo und seine Konkurrenten*, par M. le docteur Fedor Felsen, 32. — *Indigo par B. A. S. F.*, par la Badische Aniline und Soda Fabrik, 32. — *Précis de l'analyse des apprêts*, par M. le docteur W. Massot, 63. — *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, par MM. Post et Neumann, 96. — *A Manual of dyeing : for the use practical of dyers, manufacturers, students and all interested in the art of dyeing*, par MM. Edmund Knecht, Christopher Rawson et Richard Loewenthal, 108. — *Production électrique de l'ozone et application à l'industrie, l'hygiène et la thérapeutique*, par M. Etienne Douzal, 160. — *Vade-mecum pour l'application des colorants dérivés du goudron*, par les Farbwerke v. Meister, Lucius und Brüning, 160. — *Die Theorie des Faerbeprozesses*, par M. L. Pelet-Jolivet, 191. — *L'impression des tissus, spécialement l'impression à la main, à travers les dyes et dans les divers pays. L'impression au moyen de planches en relief. Divers procédés de gravure*, par M. Joseph Depierre, 192 — *Sulla volatizzazione durante la stagio natura di alcune sostanzeche si applicuao nella imbozzimatura delle sete crude*, par le Laboratorio di Studi et Esperienze sulla Seta, 224. — *Les soies artificielles*, par MM. A. Chaplet et H. Rousset, 304. — *Manuel élémentaire pour la répression des fraudes*, par M. J. Lemercier, 333. — *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, par MM. Post et Neumann, 331. — *Die Chemie der Cellulose*, par le docteur Indrill Carll G. Schwalbe, 331. — *Identification of the commercial dyestuffs*, par M. Samuel Parsons Mulliken, 334. — *Teinture, corroyage et finissage des cuirs*, par M. M.-G. Lamb, 335. — *Nouveau Manuel pratique des brevets d'invention*, par M. Georges Lamel, 335.

Bixine Constitution de la), par M. *J.-F.-H. Van Hassell*, 21.

Blanchiment (La préparation du chlore électrolytique pour le), 144. — Action du gaz carbonique et de l'air sur la poudre de), par M. *R.-L. Taylor*, 232. — du lin, par M. *Ovigneur* 360. — des fils et tissus par l'acide sulfureux dans le vide, par M. *A. Margolin*, 360. — des toiles, par M. *Corminbœuf*, 360. — rapide des fibres textiles, par M. *A. Delbecque*, 360. — des toiles avant la naissance de l'industrie moderne, par M. *A. Chaplet*, 360. — Le et la teinture aux Indes, par M. *Joh. Kauermann*, 367. — Industries du, de la teinture et de l'impression, par M. *O. Piequet*, 367.

Blanchissage (Technologie du, par M. *Kremer*, 359. — du linge en Hollande, par M. *Bucholz*, 360. — du linge lin, par MM. *Wurtz* et *Tanon*, 360.

Bleus d'outremer (Perfectionnement à la fabrication des), par M. *E. Bellet*, 181.

Bleu de méthylène, par MM. *P. Landauer* et *H. Weil*, 207.

Bobines (Teinture des textiles sur), par MM. *Robatel* et *Buffaud*, 214. — (Machine à teindre les), par M. *E. Herzog*, 361.

Bois (Teinture du), par M. *C.-J. Faller*, 81.

Brevet (Influence du sur l'industrie de la teinture), par M. *A.-G. Broxam*, 243.

Broderies (Production de dites chimiques, par MM. *L. Cassella et Cie*, 157.

Brun fuscamine, par M. *Henri Schmid*, 155.

Bruyères (Matières colorantes obtenues des), par M. *X.-F. Debedat*, 263.

Calandrage. A propos de l'expiration du brevet Schreiner (apprêt calandré), 90.

Campêche (Sur la teinture du noir au) par le procédé continu, par M. *A. Sansone*, 33. — (Teinture à la continue en noir au) sur tissus unis pour doublure, par M. *Emile Blondel*, 65. — (A propos de la teinture en noir au), par M. *Léon Lefèvre*, 97. — Le et ses actions secondaires, par M. *P. Heermann*, 141. — (La teinture du gris au en continu, sur tissus de coton, par M. *P. Montavon*, 305.

Canettes (Teinture des fils en ou en pelotes), par MM. *F.-H. Daniell* et *J.-C. Hebden*, 213.

Carbonisation (Dispositif pour acider les pièces de tissu et de feutre), par M. *R. Jahr*, 220.

Carminique (Sur les dérivés alcoylés de l'acide), par MM. *C. Liebermann* et *H. Liebermann*, 23. — (Acide), par M. *O. Dimroth*, 23.

Carthamine (Sur la), par MM. *T. Kametako* et *A.-G. Perkin*, 126.

Carbazol (Quelques dérivés du), par M. *P. Ziersch*, 121.

Cellulose (Fabrication de formiate de), par la *Nitritfabrik*, 81. — (Solution visqueuse de), par *Rheinische-Kunstseide Fabrik A. G.*, 82. — obtenue avec les déchets de diverses industries, par MM. *R. Lhuillier* et *L. Maurice*, 187. — Nouveaux dérivés acetylés), par M. *C.-J.-A. Paulhonier*, 202. — (Dosage de la), par la méthode de Lange, Simon et Lohrich, par MM. *L. Scheunerl* et *E. Loetsch*, 232. — (Les fours à pyrite pulvérulente dans les fabriques de) au sulfite, par M. *L.-J. Dorenfeld*, 238. — (Acétylation de la), par M. *C.-G.-S. Schwalbe*, 239. — (Sur la nitration de la), par M. *Piest*, 239. — (Nouveaux dérivés nitrés à faible teneur en azote), par MM. *J.-E. Crane* et *C.-M. Joyce*, 239. — au sulfite (Les progrès de la fabrication de la) pendant les dix dernières années), par M. *Sembritzki*, 239. — (Détermination du degré de blanchiment), par M. *C.-G. Schwalbe*, 240 (voir aussi *oxychloride de cuivre*).

Cellulose acétylée Emploi de la pour l'obtention des couches brillantes, mates ou décorées, par M. *Eichengrun*, 328.

Chapeaux (Imperméabilisation des souples en feutre de poil ou de laine, par M. *A. Couderc*, 268.

Cheveux (Procédé et composition pour la teinture des) et de fourrure, par la *Act. Gesell. für Anilin Fabrik*, 326.

Chillonnage (Les taches dans la teinture en), 360.

Chiffons (Nettoyage et séchage des), par M. *J. Kauffmann*, 356.

Chlore (Dosage du) actif dans les bains décolorants, par M. *R. C.*, 357.
Cire (Nouvelle cire végétale par M. *Wijnberg*, 357.
Colloïdes (Sur la précipitation des), par M. *P. Rohland*, 146.
Colloïdal (Développements récents de la théorie de l'état) et leurs rapports avec la teinture et le nettoyage des fibres textiles, 144.
Colorants sulfinés (et colorants demandant une réduction sur libre pour assurer leur fixation), par MM. *Aubert* et *L. Gonbyrin*, 182. — (Rapport sur le travail précédent, par M. *A. Musculus*, 183.
Colorants tétrazoïques (Réaction permettant d'obtenir une série de) des plus variés, dérivés de la para et de la *m*-nitraniline, par M. *R. Lepetit*, et Rapport de M. *Noelting*, 184.
Colorants pour cuve, par M. *J. Rosenberg*, 114. — (Réactions sur la libre du coton), par MM. *A.-G. Green* et *G.-H. Frank*, 178. — (Prix relatif et usage), par MM. *F.-A. Walter Ermen*, 181. — (Débouillissage des libres végétales teintes au moyen de), par *Meister, Lucius* und *Brüning*, 211. — (Développements récents de la production des), par M. *R. Bohn*, 235. — (Les progrès réalisés dans le domaine des), par M. *R. Bohn*, 319.
Colorant substantif naturel, par M. *A.-G. Perkin*, 233.
Colorants sulfurés (Formation d'acide sulfurique et de soufre libre à partir des), par MM. *W.-M. Gardner* et *H.-H. Hodgson*, 320 (voir aussi *thiazines*).
Colorants Mikado (Produits de) sur tissu par impression, par M. *A. Liebmann*, 182. — (Rapport sur le travail précédent, par M. *Oscar Michel*, 182.
Coloration (Nouvelle méthode pour la détermination de la), par M. *H.-R. Procter*, 317. — (Conséquences de la théorie de Young, par M. *A. Rosenstiehl*, 344.
Colorimétrie. (Dosage colorimétrique de la quantité de matière colorante absorbée par les textiles, par M. *H. Wrede*, 110.
Composés amino et oxy-aromatiques (Action du bisulfite sur les). Application de la réaction du bisulfite à quelques dérivés ana 1-5) du naphtalène, par M. *H.-T. Bucherer* et M. *A. Uhlmann*, 80.
Conditionnement (Sur le des couleurs fixées sur les fibres textiles, par M. *Léon Lefèvre*, 228.
Correspondance, 218.
Coton (« blue Bender », par M. *F. Dannerth*, 144. — (Sur la nitration du), par M. *O. Guttimann*, 144. — (Effet des sels neutres sur l'ébullition alcaline du), par M. *S.-R. Trotman*, 240.
Couleurs ciba, par M. *G. Walther*, 115.
Couleur et constitution (Leurs rapports), par M. *A. Werner*, 122.
Couleurs (Changement des couleurs sous l'influence de la lumière artificielle), par M. *W. Zimmermann*, 141. — (Le commerce italien en), teintures et tannins pour l'année 1908, 76. — (Nouvelles) solides par oxydation engendrées sur la fibre, par M. *Henri Schmid*, 256.
Cuir (Teinture du), par M. *A. Buhler*, 266. — (Teinture du) au large par pulvérisation, par M. *L. Mascelli*, 297.
Cuve (Nuances combinées teintes sur), 36.
Dépareméntage (Note sur le) des tissus de coton, par M. *Ed. Justin-Mueller*, 208. — (Rapport sur le travail précédent, par MM. *A. Scheurer* et *E. Gillieron*, 209.
Dépoussiérage (Appareil pour le) du linge sale, par M. *A. Choteau*, 359.
Désinfection (Recherches sur la) du linge, par le docteur *Forster*, 360.
Diminoquinones (Sur la polymérisation des), par M. *R. Willstaetter* et *H. Kubli*, 117.
Diméthylaniline-phtaléine et phtaléines basiques analogues, par MM. *O. Fischer* et *F. Romer*, 121.
Diméthyl-4-4 pyranthrone (Nouvelle synthèse de la), par MM. *R. Scholl*, *K. Liese* et *Grunewald*, 233.
Diphényléthylène (Nouvelle série de matières colorantes et leucobases dérivées du), par M. *P. Lemoult*, 122.
Doubles teintes sur tissus mixtes, par MM. *L. Cassella et Cie*, 217.
Drap (Teinture du) en pièce, par MM. *J.-A. Aubrée* et *P. Chardon*, 360.
Draperie (Le commerce de la) en Belgique, 223.
Eaux (Sur un nouveau procédé d'épuration des) calcaires, 98.
Écheveaux (Sur une nouvelle machine à teindre les) en indigo, 129. — (Sur la teinture mécanique des) en indigo, 337. — (Dispositif pour redresser les), par M. *A. Clavel* et *F. Lindemeyer*, 362.
Émétique (Influence du sel marin sur la solubilité de l'), par M. *A. Samin*, 110. — (Composition du précipité formé par le tannin avec l'), par M. *A. Samin*, 111.
Encollage du coton en écheveaux, par M. *Ude*, 366.
Encres pour miméographes, par M. *Hochstetter*, 91.
Enduit nacré, par M. *J.-B. Paisseaufeil*, 158.
Enluminages rouges sur couleurs directes destinées à être développées en diazo-paranitraniline, par M. *A. Stiegler*, 183. — (Rapport sur le pli cacheté de M. A. Stiegler, par M. *H. Schmid*, 183.
Épaississants (Les au point de vue colloïdal, par M. *Ed. Justin-Mueller*, 254.
Erratum, 224.
Essoreuse pour récupération de la benzine, 359.
Éthylène (A propos des dérivés chlorés de l'), par M. *L. Vérejel*, 357.
Étoffes artificielles (Les), par M. *A. Chaplet*, 11.
Extraits (Fabrication sous forme poreuse facile à dissoudre), par M. *Paul Kestner*, 263.
Extraits tannants (Décoloration des), par M. *H. Arnoldi* et la *Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie*, 180. — (L'industrie des en Italie, par M. *Robert Lepelit*, 46. — (Le commerce des) et colorants à Odessa, 224.
Extraits tanniques (Procédé de fabrication), par la *Nitritfabrik A.-G.*, 58.
Feutres de laine industriels tannés, par M. *J. Binet*, 158.
Fibre textile (Le Zapupe, 185. — (Une nouvelle), par M. *R. Schwartz*, 238.
Fils brillants à éclat métallique, par *Bayer*, 365. — A éclat métallique, par M. *F. Bayer*, 219.
Fils artificiels (Solution stable pour la fabrication des), par M. *P. Friedrich*, 25.
Fils de coton (Procédé pour annihiler les inconvénients du duvet des), par M. *Murai*, 270.
Flavéosine (Sur la), par MM. *E. Grandmougin* et *A. Lang*, 116.
Fluorène (Recherches dans la série du), par MM. *J. Schmidt* et *Stutzel*, 205. — (Quelques colorants dérivés du), par MM. *J. Schmidt* et *H. Stutzel*, 233.
Fourrure (Imitation de), par M. *G. Forestier*, 209.
Fustel (Un succédané possible du), 237.
Galléine (**Tétrachlora-**) et dérivés, par MM. *W.-R. Andorff* et *T.-G. Delbridge*, 120.
Gélatine. (Méthode qualitative pour la distinction de la « gélatine de laine » et de la colle animale, et quelques propriétés de la gélatine de laine, par MM. *A. Herz* et *C.-E. Barraclough*, 109.
Glycérine (Décoloration de la), par la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, 263.
Huile pour rouge turc (Historique), 58. — (Sur la présence d') ou de graisses dites minérales dans les textiles destinés à l'impression et à la teinture. Inconvénients qui en résultent, par M. *Léon Lefèvre*, 341.
Hydrosulfites anhydres stables (Production d'), 261. — (Note sur l') de soude formaldéhyde et sur les progrès réalisés par son application dans l'industrie de la toile peinte, par MM. *Lucien Baumann* et *G. Thesmar*, 273. — (Procédé de préparation d') exempts d'eau, par la *Soc. pour l'Ind. Chim.*, 358.
Imperméabilisation des vêtements, par M. le docteur *Hiller*, 366. — des fils et tissus, par M. *E.-V. Dickson*, 269.
Impriimes (Solidité à la lumière des colorants) sur tapis, par M. *David Paterson*, 366.
Imprimer (Machines à). (Dispositif pour le nettoyage de la garniture des), par M. *X. Muller-Fichter*, 88.
Impression sur coton (La situation de l') à Rouen pendant le 3e trimestre 1909, 29. — (Impression en relief au moyen de fibres pulvérisées, par M. *F. Krokert*, 87. — (Machine à imprimer les tissus, par MM. *D. Tarpent* et *Garaude*, 89. — (Ruban laveur et nettoyeur pour rouleaux d'), par M. *Félix Binder*, 161. — (multicolore du bord dans la fabrication du chapeau), par MM. *Friedrich Aix*, 155. — (de la soie), 215 — (Effets de damas par), M. *A. Oppenheim*, 216. — des côtes en relief d'un tissu), par M. *E. Bonlemps*, 217. — (Bouchage des gravures des rouleaux d'), par M. *J. A. Dejey*, 218. — (Machine à imprimer les tissus, par MM. *D. Tarpent* et *Garaude*, 218. — (de couleurs basiques et de couleurs substantives), par MM. *L. Cassella et Cie*, 242. — (chinage sur coton et sur laine de nuances grand teint à la naphtine S, par M. *Ude*, 343.
Incombustibilisation (Sur un nouveau procédé d') des étoffes, par M. *A. Chaplet*, 74.
Indanthrène et flavanthrène (Action de l'acide nitrique sur le flavanthrène et remarques sur l'analyse élémentaire de substances riches en carbone et difficilement combustibles), par MM. *K. Holdermann* et *R. Scholl*, 205.
Indican, par MM. *F. Thomas, W.-P. Bloxam* et *A.-G. Perkin*, 111. — (Préparation de l'), par M. *H. Ter Meulen*, 203.
Indigo et ses succédanés, par M. *F. Felsen*, 23. — (Action du réactif de Grignard sur l'), par MM. *F. Sachs* et *H. Kantorowicz*, 59. — (Rapport de la station de recherche de Siriah sur l'), 1908, par *Cyril Berytheil*, 61. — (Tétrabromo-5-7-5 7), par M. *E. Grandmougin*, 112. — (Bis-arylimides de l'), par MM. *E. Grandmougin* et *E. Dessoulavy*, 112. — (Action des amines primaires sur l'), par MM. *E. Grandmougin* et *Dessoulavy*, 112. — (Déhydro-) (Nouveau produit d'oxydation de l'indigo), par M. *L. Kalb*, 113. — (Dérivé bisulfitique, nouveau procédé de teinture en indigo), par M. *L.*

Kalb, 113. — Nouveaux dérivés), par M. *Louis Kalb*, 114. — (Synthèse de tétrabromo et tétrachloro-5-7-5'-7') par M. *Davaila*, 203. — (Synthèse du tétrachloro-5-7-5'-7' par M. *Obereil*, 204. — blanc (Etat en solution aqueuse de l'), par MM. *E. Knecht* et *J.-P. Bateg*, 111. — (Sa récolte dans l'Inde), 126. — (Naturel), par M. *Schroltky de Schroltzynski*, 237. — (Fabrication de l'), (synthétique) 237. — (Etat en solution aqueuse), par MM. *Edmund Knecht* et *J. P. Bateg*, 318.

Indigoïdes (Colorants) de la série de l'anthracène, par MM. *A. Bezdzick* et *P. Friedlaender*, 201. — (Colorants), par MM. *A. Felix* et *P. Friedlaender*, 234.

Indigotine (Sur les dérivés bromés de l'), par MM. *A. Binz* et *Th. Marx*, 21. — (Dérivés bromés de l'), par M. *E. Grandmougin*, 233.

Indirubine (Réduction de l'), par MM. *A.-G. Perkin*, 112. — Sur les acides) et indigotine sulfoniques, par M. *P. Juillard*, 225.

Indoxylique (Acide), par M. *A.-G. Perkin*, 111.

Industriels et chimistes, par M. *A. Chaplet*, 281.

Industrie chimique (L') en Russie dans la période 1899-1908, 51. — (Les en Suisse pendant l'année 1909, par M. *F. Reverdin*, 173.

Industrie textile L' au Mexique, 224.

Isatine Préparation de l'anile et du *p*-diméthylamino-anile de l'), par MM. *R. Pummerer* et *Grellier*, 203. — (Aniles du groupe de l'), par M. *R. Pummerer*, 318.

Isocyanines (Sur les propriétés tinctoriales de certaines matières colorantes appartenant au groupe des), par MM. *J. Larguier des Bancels* et *H. Siegrist*, 249.

Jaune de benzidine (Production d'un) sur coton, par M. *E. Lang*, 181. — Rapport sur le travail précédent, par M. *A. Lipp*, 182. — (Production sur coton du), par M. *E. Lang*, 241.

Jaune de naphtol (S), par M. *Finger*, 59.

Jute (Teinture du lil de), 147.

Kermès La matière colorante du), par M. *O. Dimroth*, 317.

Lactique (Causes d'erreur sur la détermination de la teneur en acide) dans les solutions du commerce, par M. *Léon Monin*, 279. — (A propos de la détermination de la teneur en acide) des solutions du commerce, par M. *Ch. Sunder*, 312.

Lainage (Perfectionnements aux machines pour), par M. *J. Verrière*, 219.

Laine (Dosage de la en présence du coton, par MM. *B. Ruszkoroski* et *E. Schmidt*, 21. — (Distinction et propriété de la), (chlorée), par M. *H.-E. Pearson*, 21. — (Teinture en un seul bain avec des colorants chromatables), 83. — (Matières colorantes et mordants, leur influence sur l'apparence des tissus de), 142. — (Absorption de l'humidité atmosphérique par les), par M. *Wright*, 143. — (Nouveau procédé continu pour le dégraissage de la), 144. — Teinture solide de la, par *G. Horner*, 148. — (fibres animales et autres) (Nouveau mode de préparation pour la teinture de la), par M. *Joseph Schneider*, 149. — (Nature de la) et phénomènes d'hydrolyse pendant sa teinture, par M. *W. Suida*, 150. — (Teinture des tissus et mi-laine a effets multicolores, 360. — Apprêt des tissus de), par M. *Ude*, 366. — (Chlorage de la), par M. *A. Chaplet*, 367.

Laques (Fabrication des), 124. — (Solidité à la lumière des) préparées au moyen des colorants dérivés du goudron de houille, par M. *E. Valenta*, 126.

Laver Machine à perfectionnée, par M. *R. Englisch*, 359. — (Machine à) le linge, par M. *Hérel Fisher*, 360.

Lavoirs (Les) publics de Paris, par M. *Gérardin*, 359.

Lessive (Nouvelle), par M. *Villain*, 357.

Lin (Teinture du) en pièces, par M. *L. V.*, 360.

Linge empesé hydrofuge et lavable, par M. *Douqué*, 367.

Lumière Etude sur la détermination de la solidité des couleurs à la), par M. *Paul Dosne*, 193. — (Quelques remarques relatives à l'action de la sur les tissus de coton teints et apprêtés, par M. *P.-G. Jones*, 327.

Lustrage des filés, par M. *A.-J. Palmer*, 219.

Matières colorantes (Sensibilité à la lumière des), par M. *F. Limmer*, 22. — Action de la lumière sur les), par M. *K. Gebhard*, 22. — naturelles, 61. — (Adsorption des), par MM. *H. Freundlich* et *W. Neumann*, 81. — (Action de la lumière sur les), par M. *K. Gebhard*, 123. — et mordants (Leur influence sur l'apparence des tissus de laine), par M. *K.*, 142. — (L'industrie allemande des) et le nouveau tarif douanier américain, 158. — (Action de la lumière sur les), par M. *K. Gebhard*, 202. — (Phénomènes protochimiques dans les solutions de), par M. *F. Weigerl*, 202. — (Action chimique de la lumière sur les solutions de), par M. *F. Weigerl*, 233. — (des fleurs de l'Hibiscus sabdariffa et du Thespasia lampas,) par M. *A.-G. Perkin*, 236. — des fleurs du coton Gossypium herpaceum, par M. *A.-G. Perkin*, 237.

Mercériser Sur quelques nouvelles machines à), 310.

Mi-laine (Teinture des filés et des tissus en), par MM. *M. Becke* et *A. Beil*, 327. — Colorants nouveaux pour), 359.

Mordançage (Etude expérimentale sur le), par M. *E. Rilenpart*, 25. — de la laine par les sels de fer, par M. *R. Möhlau*, 62.

Mordants pour laine (Fixation de Scheurer), par M. *R. Möhlau*, 62.

Naphtalène (Dosage du), par MM. *W.-P. Jorissen* et *J. Rulten*, 232.

National Silk Dyeing C° (Organisation de la), 29.

Nécrologie, : M. Louis Mond, 96 ; Jean Reber, 192 ; Stanislas Cannizzaro, 192.

Nettoyage des taches, par M. *Fr. A. Fleck*, 359. — L'évolution des procédés industriels du à sec, par M. *A. Chaplet*, 360.

Nitrosodimethylaniline (Gros bleu obtenu sur coton par la combinaison de la) avec le tannin ou l'acide gallique, par M. *E. Bechtel*, 242. — Rapport sur ce travail, par M. *Eugène Stalder*, 242.

Noir d'aniline (Constitution du), par M. *H.-T. Bucherer*, 117. — Sur le, par MM. *Richard*, *Willstaetter* et *S. Dorogi*, 118. — Impression, chinage en, par M. *Ude*, 163. — (Teinture en), par M. *Ude*, 360.

Outremer (Fabrication des bleus d'), par M. *J. Luciani*, 59.

Oxyanthraquinones cétoniques Teinture et impression avec les, par les *Farbenfabriken F. Bayer*, 217.

Oxychloride de cuivre (Préparation de solution de cellulose au moyen d') en présence de l'ammoniaque, par M. *R. Pawlikowski*, 25.

Oxyde de fer Emploi de solutions ou pseudo-solutions d' pour la teinture, par M. *L. Cartwright*, 83.

Oxyde de cuivre ammoniacal Production d'une solution d'), par la *British Cellulose Ltd* et M. *V.-E. Mertz*, 262.

Oxy-*p*-phenylène-diamine et dérivés dialcoylés dissymétriques Oxydation à l'air, en solution acétique, de l', par MM. *F. Kehrmann* et *W. Poplawski*, 122.

Pailles (Etudes sur le blanchiment des), par M. *Franeis J.-G. Beltzer*, 99, 134, 166.

Papier peint imitant les étoffes dites imberlines damassées, par MM. *Desfossé* et *Karth*, 365.

Paranitraniline (Sur la formation du rouge de), par M. *Ed. Justin-Mueller*, 49.

Paranitrodiazobenzène (Chlorure de), par M. *C.-G. Schwalbe*, 22.

Pâte à lessive, par M. *Schumann*, 358.

Peaux (Teinture des) pour pelleteries, par M. *C.-H. Duboequel*, 85.

Perborates (Essai des), par M. *Edward K. Farrar*, 178.

Peroxydes d'hydrogène et de sodium, 357.

Persulfurique (Sur l'acide, (Acide de Caro), par M. *H. Ahrle*, 21.

Phenylauramines et rhéoniues, par MM. *E. Grandmougin* et *A. Lang*, 116.

Phtaléines (Sur les oximes des), par MM. *R. Meyer* et *S.-M. Kissin*, 82. — (Sur les réactions et la théorie des), (et leurs sels) par MM. *S.-F. Acree* et *E.-A. Slagle*, 119.

Phtalique, (Anhydride) (Action de l' sur le *m*-crésol, par M. *W. Lambrecht*, 59.

Plisser Machine à les tissus, par M. *Ezbelent*, 366. — Machine à les tissus, par MM. *Tonnaire* et *Delenencourt*, 366.

Pourpre antique Sur la, par M. *M.-P. Friedlaender*, 1.

Produits alimentaires Sur les colorants employés dans la fabrication des, par M. *Béhal*, 131.

Protamol Emploi dans l'industrie textile et remarques générales sur les apprêts au', par M. *H. Walland*, 157.

Pyranthrone (Dérivés de la série du), par M. *R. Scholl*, 206. Voir aussi *diméthyl*.

Réaction de Schiff Etude de la et de la matière colorante à laquelle elle donne naissance, par M. *H. Damianovich*, 6, 39, 67.

Rectification, 64.

Réserves colorées sur colorants cuvés, 87. — (Impression des mécaniques), par M. *F. Ashton*, 89. — Nouveaux procédés en blanc ou en couleurs diverses pour, par M. *A. Schumann*, 215. — aux sels d'étain sous teintures naphtoldiazol, par M. *Félix Binder*, 243. — Rapport sur ce travail, par M. *R. Federmann*, 243.

Résorcine Caractérisation au moyen de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium, par MM. *V. Boucher* et *J. Girard*, 232.

Rongeage Procédé de de fonds colorés, par la *Soc. pour l'Ind. Chim.*, 364.

Rosaniline Sur la décomposition des solutions aqueuses des acides leucosulfoniques des chlorydrates de et du violet cristallisé, par M. *J.-H. Kastle*, 23.

Rouge para Solution diazoïque), par MM. *Th. Bacherer* et *Wolff*, 22. — Effet de par copulation du diazo de la *p*-nitraniline sur les colorants directs pour coton, par M. *E. Krasuski*, 123. — (Sur la formation du, par M. *Justin-Mueller*, 49. — Effets de) dans la teinture en colorants directs pour coton développés avec le diazo de la *p*-nitraniline, par M. *E. Krasuski* et *W. Poplawski*, 148. — Historique, 236.

Rouge quinoléine, par MM. *E. Von Gerichten* et *L. Krantz*, 207. Voir aussi *Sulfoléales*.

Rouge Turc (Teinture en) des tissus lourds et serrés, par *Eitorfer-Turkischrot-Stückfärberei*, 27. — (Recherches sur l'huile pour) et ses dérivés. Application des nouveaux produits à l'impression du rose et rouge d'alizarine sur tissu non huilé, par M. *M. Tschilikin*, 4. — (Teinture en), par M. *Friedrich Korafeld*, 324.
Rouille (Élimination des taches de) sur les tissus, 360.
Soie (Étude sur la formation de la), par MM. *E. Abderhalden* et *H.-R. Dean*, 24. — (Composition et structure chimique des différentes espèces de) : les amino-acides de la soie de Cantou, par MM. *E. Abderhalden* et *L. Behrend*, 24. — (Traitement de la), pour la teinture, par M. *Sline*, 83. — (Chargée). Augmentation de sa résistance, par M. *E. Herzog*, 91. — (Les acides mono-amines du papillon du ver à), par M. *E. Abderhalden* et *W. Weichardt*, 142. — (Hydrolyse de différentes), par MM. *U. Suzuki*, *K. Yosmihura* et *R. Inouye*, 143. — (Composition et constitution de différentes), par MM. *Abderhalden*, *G.-A. Brossa*, *W. Spack* et *Worms*, 143. — (Le Rapport de 1908 de la « Silk Association » de la Grande-Bretagne et de l'Irlande sur la), 159. — (Composition et constitution de différentes), par MM. *E. Abderhalden*, *J. Schmidt* et *E. Welde*, 238. — (Chargées à l'étain) (Modifications dues à l'action de la lumière), par M. *G. Gianoli*, 271. — (Procédé pour donner le craquant de la) aux étoffes de coton mercerisé après la teinture aux colorants soufrés, par *Chemische Fabrik Griesheim Elektron*, 269.
Savons (L'action antiseptique des), 357. — (Rôle antiseptique des), par M. *A. Reichenbach*, 357. — (Les) de pétrole, par M. *A. Chaplet*, 357. — (Emploi des) de benzine, par M. *E. Pawlie*, 357. — (Pour lessive à l'eau de mer), par MM. *Soulier* et *Beisdorff*, 358.
Soie artificielle (Augmentation de l'élasticité et de la résistance à l'humidité de la), par M. *J. Gebauer*, 62. — par M. *Gaston Grandgeorge*, 186. — (Filage de la), par M. *B. Loewe*, 207. — (L'industrie de la), 220. — (Propriétés de la) à l'acétate de cellulose, par M. *A. Herzog*, 238. — (Chardonnet) Récupération de l'éther-alcool dans la fabrication de la), par M. *A. Vajdafy*, 249. — (Système de filière tournante ou fixe à pulsations, applicable à la fabrication de la) et autres fils artificiels, par M. *C. Leclaire*, 264. — (Cellulose hydratée purifiée pour), par M. *A. Pellerin*, 265. — (Machines permettant de filer avec précision la), par M. *L. Morane*, 265. Voir aussi *Cellulose*.
Solvants (Les) chlorés des matières grasses, par M. *A. Chaplet*, 357.
Souples (Blanchiment simplifié), par M. *E. Ristenpart*, 187.
Substances textiles (Recherches sur la charge électrique des) plongées dans l'eau ou dans les solutions électrolytiques, par MM. *J. Larguier des Bancels*, 142.
Sultolcates et rouge turc par le procédé rapide. Priorités. Rapport de la commission, composée de MM. *Ch. Brandt* (décédé), *Jos. Dépierre*, *Alb. Scheurer*, *Henri Schmid*, *Léon Slamm*, *Félix Weber*, et *Alph. Wehrlin*, 151.
Sulforicinoleique (Acide et dérivés), par MM. *Ad. Grun* et *H. Welerkaamp*, 80.
Taches (Enlèvement des) de couleurs d'aniline sur la peau, par M. *Richter*, 213. Voir aussi *Rouille*.
Tannin (Influence de diverses conditions sur la fixation par l'émétique du) sur les tissus de coton, par M. *A. Sanin*, 187. — (Composition des sels d'antimoine formés avec le) sur les tissus traités au tannin et à l'émétique, par M. *A. Sanin*, 188.
Tapis d'Orient (Couleurs des), par M. *E.-H. Giraud*, 147. — (Colorants pour), 147.
Teindre (Nouvel appareil à), *Obermaier* (*Modèle Wa*), 66.
Teinture et impression avec de nouveaux colorants de l'anthracène, par M. *F. Bayer*, 25. — (Appareil pour la) des pièces d'étoffe, par M. *E. de Journo*, 25. — (Appareil pour la) des soies, par M. *E. de Journo*, 27. — des textiles sur bobines, par MM. *Robalel*, *Baffaud* et *Cie*, 27. — (continue des fils en écheveaux, par MM. *Juan* et *Luis Regardosa Planas*, 28. — (Chauffage rationnel des bains de), par M. *L. Derreumaux-Bulleau*, 85. — par circulation des bains, par M. *Ch. Lumppe*, 85. — (Machine pour teindre et mordancer les textiles en mèches ou en filés, par MM. *J. Kershaw* et *J.-T. Cole*, 86. — (Quelques problèmes non résolus de la), par M. *E. Feilmann*, 146. — (Étude sur les phénomènes de), par M. *W.-G. Schaposchinkoff*, 147. — (La situation de la), de la soie par *H. Sander*, 159. — (Contribution à l'étude des phénomènes de la), par M. *Léon Vignon*, 169. — du coton par les colorants sulfurés procédé pour éviter l'altération ultérieure du tissu), par M. *G.-E. Holden*, 210. — du coton par les sulfures (altération ultérieure du tissu), par M. *L.-E. Vlies*, 211. — (Machine pour la), par M. *J.-T. Psarski*, 211. — (Appareil de à circulation de bain par la *Textil-Maschinenfabrik B. Cohnen*, 212. — (Théories des procédés de), par M. *W. Minajeff*, 241. — (Théorie électrique de la), par MM. *W. Haldane Gee* et *W. Harrison*, 241. (Remarques sur la) en noir d'aniline, par M. *N. Evans*, 241. — (Appareil pour la des fils textiles, par MM. *H. Doniell* et *C. Hebden*, 267. — (des tissus à la continue), par M. *J. Garnier*, 295. — en récipient fermé avec cylindres enrouleurs intérieurs, par MM. *Erckens* et *Brix*, 295. — automatique des fils de trame, par MM. *Farral* et *Degasches*, 298. — Action de la lumière sur les : méthode pour sa mesure, par M. *K. Gebhardt*, 323. — Nouveaux procédés pour la) en colorants sulfurés, par M. *A. Schumann*, 325. — (Procédé de), par M. *F. Bayer*, 326. — verte sur fibres, par la *Farb. F. v. F. Bayer*, 327. — (Conséquences de la théorie de Young, par M. *A. Rosenstiehl*, 344. — (Cylindres en rouleurs actionnés par des cylindres entraîneurs pour la des tissus, par la *Textil-Maschinenfabrik Cohnen*, 364. (Voy. aussi *Cuir*, *Brevets*, *Réserves*, *Noir d'aniline*, *Bobines*, *Cannettes*, *Peaux*, *Bois*, *Laine*.
Thiazines, par MM. *R. Mitsugi*, *H. Beyschlag* et *R. Mohlau*, 235.
Thionaphtene (Matières colorantes de la série du), par M. *P. Friedlaender*, 60.
Tissus (Action de la chaleur sur les), 359. — (Stérilisation des) pour repassage, par le docteur *Ferrier*, 360. — (L'eau hygrométrique des), par M. *Hiller*, 360.
Tissus égyptiens (Analyse de quelques anciens), par M. *Julius Hubner*, 20. — (Couche mince et transparente résistant au lavage et au repassage), par MM. *J. Eck* et *fils*, 270. — (Voy. aussi *Imperméabilisation*, *Teinture*, *Vaporisage*.)
Triphénylmethane (Combinaisons des colorants du groupe du) et de l'indigo, par MM. *F. Reitzenstein* et *W. Breuning*, 319. Voir aussi *Réaction*, *Xanthène*.
p-**Toluène sulfonique** (Acide), par M. *A. Heiduschka*, 233.
Vaporisage des tissus. Détermination de la quantité d'air en présence dans le petit appareil Mather Platt avant et pendant la marche des pièces à une température voisine de 100°, par M. *Albert Scheurer*, 156.
Vareck (Blanchiment du), par MM. *Sabourin* et *Marinier*, 360.
Velours (La teinture du) au moyen de colorants artificiels, par M. *Em. Frankl*, 324.
Vêtements (Crasse des), par M. *H. Christiani*, 360. — (Microbes des), leur stérilisation par le benzinage, par M. *A. Chaplet*, 360.
Xanthène et triphénylméthane, par M. *F. Kehrmann*, 317.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Abderhalden (E.) et **Behrend** (L.). Composition et structure chimique des différentes espèces de soies ; les amino-acides de la soie de Cantou, 24.
— et **Dean** (H.-R.). Étude sur la formation de la soie, 24.
— et **Weichardt** (W.). Les acides mono-amines du papillon du ver à soie, 142.
Acree (S.-F.) et **Slagle** (E.-A.). Sur les réactions et la théorie des phtaléines et leurs sels, 119.
Act. Gesell. fur Anilin Fabrik. Procédé et compositions pour la teinture des cheveux et de la fourrure, 326.
— **Brossa** (G.-A.), **Spack** (W.) et **Worms**. Composition et constitution de différentes soies, 143.
— **Schmidt** (J.) et **Welde** (E.). Composition et constitution de différentes soies, 238.
Ahrle (H.). Sur l'acide persulfurique. Acide de Caro, 21.
Andorff (W.-R.) et **Delbridge** (T.-G.). Tétrachlorogallème et dérivés, 120.
Arnoldi (H.) et la **Deutsche Versuchsanstalt fur Lederindustrie**. Décoloration des extraits tannants, 180.
Ashton (F.). Impression des réserves mécaniques, 89.
Association générale des chimistes de l'Industrie textile, 222.
Aubert et **Goubyrin** (L.). Colorants sulfurés et colorants demandant une réduction sur fibre, pour assurer leur fixation, 182.
Aubree (J.-A.) et **Chardon** (P.). Teinture du drap en pièce, 360.
Badische Aniline und Soda Fabrik. Indigo pur B.A.S.F., 32. Décoloration de la glycérine, 263.
Baumann (Lucien) et **Thesmar** (G.). Note sur l'hydrosulfite de soude formaldéhyde et sur les progrès réalisés par son application dans l'industrie de la toile peinte, 273.
Bechtel (E.). Gros bleu obtenu sur coton, par la combinaison de la nitrosodiméthyl-aniline avec le tannin ou l'acide gallique, 242.
Becke (M.) et **Beil** (A.). Teinture des filés et des tissus en mi-laine, 327.
Behal. Sur les colorants employés dans la fabrication des produits alimentaires, 131.

Bellet (E.). Perfectionnement à la fabrication des bleus d'outremer, 181.
Beltzer (J.-G.). **Francis**. Etudes sur le blanchiment des pailles, 99, 134, 166.
Bergtheil (Cyril). Rapport de la station de recherche de Sirah sur l'indigo, 1908, 60.
Bezdzick (A.) et **Friedlaender** (P.). Colorants indigoïdes de la série de l'anthracène, 204.
Binder (Félix). Rubau laveur et nettoyeur pour rouleaux d'impression, 161. — Sur le rougeage de l'indigo par les produits oxygénés de l'azote, 169. — Réserves aux sels d'étain sous teintures naphtol-diazol, 243.
Binet (J.). Feutres de laine industriels tannés, 158.
Binz (A.) et **Marx** (Th.). Sur les dérivés bromés de l'indigotine, 21.
Blondel (Emile). Teinture à la continue en noir au campêche, sur tissus unis pour doublure, 65. — Sur une modification au tarif des douanes en ce qui concerne l'alizarine, 237.
Blumberg et **Rindskopf**. Procédé de production d'aldéhyde sulfoxylates, 358.
Bohn (R.). Développements récents de la production des colorants pour cuve, 235. — Les progrès réalisés dans le domaine des colorants pour cuve, 319.
Bontemps (E.). Impression des côtes en relief d'un tissu, 217.
Boucher (V.) et **Girard** (J.). Résorcine : caractérisation au moyen de sulfate de cuivre et de cyanure de potassium, 232.
Brand (K.). *o*-Azothio-anisol et *o*-thio-anisidine, 117.
British Celluloses Ltd et **Mertz** (V.-E.). Production d'une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal, 262.
Broxam (A.-G.). Influence du brevet sur l'industrie de la teinture, 243.
Bucherer (H.-T.). Constitution du noir d'aniline, 117.
— et **Uhlmann** (A.). Action du bisulfite sur les composés amino et oxy-aromatiques. Application de la réaction du bisulfite à quelques dérivés ana (1-5) du naphtalene, 80.
— et **Wolff**. Solution diazoïque. Rouge para, 22.
Bucholz. Blanchissage du linge en Hollande, 360.
Buhler (A.). Teinture du cuir, 266.
Cartwright (L.). Emploi de solutions ou pseudo-solutions d'oxyde de fer pour la teinture, 83.
Cassella (L.) et **Cie**. Production de broderies dites chimiques, 157. — Doubles teintes sur tissus mixtes, 217. — Impression de couleurs basiques et de couleurs substantives, 212.
Chaplet (A.). Les étoffes artificielles, 14. — Sur un nouveau procédé d'incombustibilisation des étoffes, 74. — Industriels et chimistes, 281. — Les solvants chlorés des matières grasses, 357. — Les savons de pétrole, 357. — Microbes des vêtements, leur stérilisation par le benziuage, 360. — Blanchiment des toiles avant la naissance de l'industrie moderne, 360. — L'évolution des procédés industriels de nettoyage à sec, 360. — Apprêts incombustibles, 366. — Apprêts hydrofuges et enduits imperméables sur tissus, 366. — Chlorage de la laine, 367.
— et **Rousset** (H.). Les soies artificielles, 304.
Chardon (P.). (Voir AUBRÉE.)
Chem. Fab. Landskoff und Meyer. Préparation riche, sèche et soluble de l'alizarine pour la teinture, 359.
Chemische Fabrik Griesheim Elektron. Procédé pour donner le craquant de la soie aux étoffes de coton mercerisé après teinture aux colorants soufrés, 269.
Choteau (A.). Appareil pour le dépoussiérage du linge sale, 359.
Christiani (H.). La crasse des vêtements, 360.
Clavel (A.) et **Lindemeyer** (F.). Dispositif pour redresser les écheveaux, 362.
Corninbœuf. Blanchiment des toiles, 360.
Condere (A.). Imperméabilisation des chapeaux souples en feutre de poil ou de laine, 268.
Crane (J.-E.) et **Joyce** (C. M.). Cellulose (Nouveaux dérivés nitrés à faible teneur en azote), 239.
Damianovich (H.). Etude de la réaction de Schiff et de la matière colorante à laquelle elle donne naissance, 6, 39, 67.
Daniell (H.) et **Hebden** (C.). Teinture des fils en cannettes ou en pelotes, 213. — Appareil pour la teinture des fils textiles, 267.
Dannerth (F.). Coton « blue Beoder », 144.
Davaila. Synthèse des tétrabromo et tétrachloro-5-7-5'-7'-indigos, 203.
Debedat (X.-F.). Matières colorantes obtenues des bruyères, 263.
Dejey (J.-A.). Bouchage des gravures des rouleaux d'impression, 218.
Delbecque (A.). Blanchiment rapide des fibres textiles, 360.
Delencourt. (Voir TONNAIRE).
Depierre (Joseph). L'impression des tissus, l'impression à la main à travers les âges et dans les divers pays. L'impression au moyen de planches en relief. Divers procédés de gravure, 192.
Desfossé et **Karth**. Papier peint imitant les étoffes dites imberlines damassées, 365.
Derreumaux-Bulteau (L.). Chauffage rationnel des bains de teinture, 85.
Dessonlavy (Voir GRANDMOUGIN).
Dickson (E.-V.). Imperméabilisation des fils et tissus, 269.
Dimroth (O.). Acide carminique, 23. — La matière colorante du kermès, 317.
Dorenfeld (L.-J.). Les fours à pyrite pulvérulente dans les fabriques de cellulose au sulfite, 238.
Dosne (Paul). Etude sur la détermination de la solidité des couleurs à la lumière, 193.
Douque. Linge empesé hydrofuge et lavable, 367.
Douzal (Etienne). Production électrique de l'ozone et application à l'industrie, l'hygiène et la thérapeutique, 160.
Duborquet (C.-H.). Teinture des peaux pour pelleteries, 85.
Eck (J.) et **fils**. Tissus (Couche mince et transparente résistant au lavage et au repassage), 270.
Eichengrun. Emploi de la cellulose acétylée pour l'obtention des couches brillantes, mates ou décorées, 328.
Eitorfer-Turkischrot-Stuckfarberei. Teinture en rouge turc des tissus lourds et serrés, 27.
Englisch (R.). Machine à laver perfectionnée, 359.
Erckens et **Brix**. Teinture en récipient fermé avec cylindres enrouleurs intérieurs, 295.
Evans (N.). Remarques sur la teinture en noir d'aniline, 241.
Ezbelent. Machine à plisser les tissus, 366.
Faller (G.-J.). Teinture du bois, 84.
Farbenf. v. F. Bayer. Teinture et impression avec de nouveaux colorants de l'anthracène, 25. — Teinture et impression avec les oxyanthraquinones, 217. — Fils brillants à éclat métallique, 219. — Procédé de teinture, 326. — Teinture verte sur fibres, 327. — Fils brillants à éclat métallique, 366.
Farbwerke v. Meister, Lucius und Brüning. Vade-mecum pour l'application des colorants dérivés du goudron, 160. — Débouillissage des fibres végétales teintes au moyen de colorants pour cuve, 211. — Teinture de la laine, 335. — Impression de l'alizarine sans huile pour rouge, 365.
Farrar (**Edward** K.). Essai des perborates, 178.
Farrat et **Degasches**. Teinture automatique des fils de trame, 298.
Federmann (R.). Rapport sur le travail de M. Félix Binder, 243.
Fedor Elsen (Dr). Der Indigo und seine Konkurrenten, 32.
Feilmann (E.). Quelques problèmes non résolus de la teinture, 146.
Félix (A.) et **Friedlaender** (P.). Colorants indigoïdes, 234.
Felsen (F.). Indigo et ses succédanés, 23.
Ferrier (Dr). Stérilisation des tissus pour repassage, 360.
Finger (H.). Jaune de naphtol S, 59.
Fischer (O.) et **Romer** (F.). Diméthylaniline-phtaléine et phtaléines basiques analogues, 121.
Fleck (Fr. A.). Nettoyage des taches, 359.
Forestier (G.). Imitation de fourrure, 209.
Forster (Dr). Recherches sur la désinfection du linge, 360.
Frankl (Em.). La teinture du velours au moyen de colorants artificiels, 324.
Freundlich (H.) et **Neumann** (W.). Adsorption des matières colorantes, 81.
Friedlaender (M.-P.). Sur la pourpre antique, 1. — Matières colorantes de la série du thionaphtène, 60. — (Voir aussi BEZDZICK, FÉLIX).
Friedrich (Aix). Impression multicolore du bord dans la fabrication du chapeau, 155.
— (P.). Solution stable pour la fabrication des fils artificiels, 25.
Gardner (W.-M.) et **Hodgson** (H.-H.). Formation d'acide sulfurique et de soufre libre à partir des colorants sulfurés, 320.
Garnier (J.). Teinture des tissus à la continue, 295.
Gebauer (J.). Augmentation de l'élasticité et de la résistance à l'humidité de la soie artificielle, 62.
Gebhard (K.). Action de la lumière sur les matières colorantes, 22. — Action de la lumière sur les matières colorantes, 123. — Action de la lumière sur les matières colorantes, 262. — Action de la lumière sur les teintures, méthode pour sa mesure, 323.
Gérardin. Les lavoirs publics de Paris, 359.
Gerichten Von E.) et **Krantz** (L.). Rouge quinoléine, 207.
Gianoli (G.). Soies chargées à l'étain (Modifications dues à l'action de la lumière), 271.
Giraud (E.-H.). Couleurs des tapis d'Orient, 117.
Grandgeorge (Gaston). Soie artificielle, 186.
Grandmougin (E.). Tétrabromo-5-7-5'-7'-indigo, 112. — Dérivés bromés de l'indigotine, 233.
— et **Dessonlavy** (E.). Bis-arylimides de l'indigo, 112. — Action des amines primaires sur l'indigo, 112.
— et **Lang** (A.). Sur la flavosine, 116. — Phénylauramines et rhéonines, 116.
Green (A.-G.) et **Frank** (G.-H.). Colorants pour cuve (Réactions sur la fibre du coton), 178.
Grun (Ad.) et **Weterkamp** (H.). Acide sulforicinoléique et dérivés, 80.
Güttimann (O.). Sur la nitration du coton, 141.

Haldane Gee (W. et **Harrison** W.). Théorie électrique de la teintore, 241.
Hasselt (J.-F.-B. **Van**). Constitution de la bixine, 24.
Heermann (P.). Le campêche et ses actions secondaires, 141.
Heiduschka (A.). Acide *p*-toluène sulfonique, 233.
Heller (G.). Influence des ions hydroxyles sur la copulation azoïque, 203.
Heret Fisher. Machine à laver le linge, 360.
Herçay. Apprêts antiseptiques, 367.
Herz (A. et **Barraclough** (C.-E.). Méthode qualitative pour la distinction de la gélatine de laine et de la colle animale, et quelques propriétés de la gélatine de laine, 109.
Herzog (A.). Propriétés de la soie artificielle à l'acétate de cellulose, 238.
— (E.). Augmentation de la résistance de la soie chargée, 91.
Herzog (E.). L'eau hygrométrique des tissus, 360. — Machine à teindre les bobines, 361.
Hiller (Dr). L'eau hygrométrique des tissus, 360. — Imperméabilisation des vêtements, 366.
Hochstetter. Encres pour miméographes, 91.
Holden (G.-E.). Teinture du coton par les colorants sulfurés (Procédé pour éviter l'altération ultérieure du tissu), 210.
Holdermann (K.) et **Scholl** (R.). Indanthrène et flavanthrène. Action de l'acide nitrique sur le flavanthrène et remarques sur l'analyse élémentaire de substances riches en carbone et difficilement combustibles, 205.
Horner (G.). La teinture solide de la laine, 148.
Huber (Julius). Analyse de quelques anciens tissus égyptiens, 20.
Jahr (R.). Dispositif pour acider les pièces de tissu et de feutre, 220.
Jones (P.-G.). Quelques remarques relatives à l'action de la lumière sur les tissus de coton teints et apprêtés, 327.
Jorissen (W.-P.) et **Rutten** (J.). Dosage du naphtalène, 232.
Journo (E. de). Appareil pour la teinture des pièces d'étoffe, 25. — Appareil pour la teinture des soies, 27.
Juillard (P.). Sur les acides « indirubine et indigotine sulfoniques », 225.
Kalb (Louis). Déhydro-indigo (Dérivé bisulfitique nouveau procédé de teinture en indigo), 113. — Déhydro-indigo. Nouveau produit d'oxydation de l'indigo, 113. — Nouveaux dérivés de l'indigo, 114.
Kametaka (T.) et **Perkin** (A.-G.). Sur la carthamine, 126.
Karth (Voir Desfossé).
Kastle (J.-H.). Sur la décomposition des solutions aqueuses des acides leucosulfoniques de chlorhydrate de rosaniline et du violet cristallisé, 23.
Kauermann (Joh.). Le blanchiment et la teinture aux Indes, 367.
Kauffmann (J.). Nettoyage et séchage des chiffons, 359.
Kehrmann (F.). Xanthène et triphénylméthane, 317.
— et **Poplawski** (W.). Oxydation à l'air, en solution acétique, de l'oxy-*p*-phénylenediamine et dérivés dialcoylés dissymétriques, 122.
Kershaw (J. et **Cole** (J.-T.). Machine pour teindre et mordancer les textiles en mèches ou en filés, 86.
Kestner (Paul). Extraits (Fabrication sous forme poreuse facile a dissoudre), 263.
Knecht (Edmund et **Batey** (J.-P.). Indigo. Etat en solution aqueuse de l'indigo blanc, 111. — Etat en solution aqueuse, 318.
— **Rawson** (Christopher) et **Loewenthal** (Richard). A Manual of dyeing : for the use practical of dyers, manufacturers, students and all interested in the art of dyeing, 108.
Kornfeld Friedrich. Teinture rouge turc, 324.
Krasuski (E.). Effets du rouge para par copulation du diazo de la *p*-nitraniline sur les colorants directs pour coton, 123.
— et **Poplawski** (W.). Effets de rouge para dans la teinture en colorants directs pour coton développés avec le diazo de la *p* nitraniline, 148.
Kremer. Technologie du blanchissage, 359.
Krokert (F.). Imitation en relief au moyen de fibres pulvérisées, 87.
Kubli. (Voir Willstaetter).
Lainel (Georges). Nouveau Manuel pratique des brevets d'invention, 335.
Lamb (M.-G.). Teinture, corroyage et finissage des cuirs, 335.
Lambrecht (W.). Action de l'anhydride phtalique sur le *m*-crésol, 59.
Landauer (P.) et **Weil** (H.). Bleu de méthylène, 207.
Lang (E.). Production d'un jaune de benzidine sur coton, 181. — Production sur coton du jaune de benzidine, 211. (Voir aussi Grandmougin).
Larguier des Bancels (J.). Recherches sur la charge électrique des substances textiles plongées dans l'eau ou dans les solutions électrolytiques, 142.
— et **Siegrist** (H.). Sur les propriétés tinctoriales de certaines matières colorantes appartenant au groupe des isocyanines, 249.
Leclaire (C.). Système de filière tournante ou fixe à pulsations, applicable à la fabrication de la soie artificielle et autres fils artificiels, 264.
Lefèvre (Léon). A propos de la teinture en noir au campêche, 97. — Sur le « conditionnement » des couleurs fixées sur les fibres textiles, 228. — Sur la présence d'huiles ou de graisses dites minérales dans les textiles destinés à l'impression et à la teinture. Inconvénients qui en résultent, 341.
Lemercier (J.). Manuel élémentaire pour la répression des fraudes, 333.
Lemoult (P.). Nouvelle série de matières colorantes et leucobases dérivées du diphényléthylène, 122.
Lepetit (Robert). L'industrie des extraits tannants en Italie, 46. — Réaction permettant d'obtenir une série de colorants azoïques des plus variés dérivés de la para et de la *m*-nitraniline, 184.
Lhuillier (R.) et **Maurice** (L.). Cellulose obtenue avec les déchets de diverses industries, 187.
Liebermann (C. et **Liebermann** (H.). Sur les dérivés alcoylés de l'acide carminique, 23.
Liebmann (A.). Produits de colorants Mikado sur tissu par impression, 182.
Limmer (F.). Sensibilité à la lumière des matières colorantes, 22.
Lindemeyer (F.). (Voir Cladel).
Lipp (A.). Rapport sur la production d'un jaune de benzidine sur coton, 182.
Loewe (B.). Filage de la soie artificielle, 207.
Luciani (J.). Fabrication des bleus d'outremer, 59.
Lumpp (Ch.). Teinture par circulation des bains, 85.
Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes, 336.
Margotin (A.). Blanchiment des fils et tissus par l'acide sulfureux dans le vide, 360.
Marinier (Voir Sabourin).
Marx (Voir Binz).
Mascelli (L.). Teinture du cuir au large par pulvérisation, 297.
Masselon. Apprêt des étoffes pour enveloppes de ballon, 366.
Massot (Dr W.). Précis de l'analyse des apprêts, 63. — Examen qualificatif de l'apprêt des tissus, 367.
Mertz (V.-E.). Production d'une solution d'oxyde de cuivre ammoniacal, 262.
Meulen (H. **Ter**). Préparation de l'indican, 203.
Meyer (R.) et **Kissin** (S.-M.). Sur les oximes des phtaléines, 82.
Michel (Oscar). Rapport sur les produits de colorants Mikado sur tissu par impression, 182.
Minajeff (W.). Théories des procédés de teinture, 211.
Mitsugi (R.), **Reyschlag** (H.) et **Mohlau** (R.). Thiazines, 235.
Mohlau (R.). Mordants pour laine (Fixation de Scheurer), 62. — Mordançage de la laine par les sels de fer, 62.
Monin (Léon). Causes d'erreur sur la détermination de la teneur en acide lactique dans les solutions du commerce, 279.
Montavon (P.). La teinture du gris au campêche en continu sur tissus de coton, 305.
Moore (F.-P.). Sels colorés des bases de Schiff (sels des bases formées par condensation de la *m*-aminodiméthylaniline et de la *m*-aminodiéthylaniline avec les aldéhydes aromatiques), 204.
Morane (L.). Machines permettant de filer avec précision la soie artificielle, 265.
Mueller (Ed. **Justin**). Sur la formation du rouge de paranitraniline, 49. — Note sur le déparementage des tissus de coton, 208. — Les épaississants au point de vue colloïdal, 254.
Muller-Fichter (X.). Dispositif pour le nettoyage de la garniture des machines à imprimer, 88.
Mulliken Samuel Parsons. Identification of the commercial dyestuffs, 334.
Muraï. Procédé pour annihiler les inconvénients du duvet des fils de coton, 270.
Musculus (A.). Rapport sur les deux plis cachetés de MM. Aubert et Goubyrin, 183.
Nitritfabrik A.-G.. Procédé de fabrication d'extraits tanniques, 58. — Fabrication de formiate de cellulose, 81.
Noelting. Rapport sur le pli cacheté de M. Lepetit. (Voy. R. Lepetit).
Oberreit. Synthèse du tetrachloro-5-7-5-7 indigo, 204.
Oppenheim (A.). Effets de damas par impression, 216.
Ovignour. Blanchiment du lin, 360.
Paisseau-Feil (J.-B.). Enduit nacré, 158.
Palmer (A.-J.). Lustrage des filés, 219.
Paterson David. Solidité à la lumière des colorants imprimés sur tapis, 366.
Pauthonier (V.-J.-A.). Cellulose (Nouveaux dérivés acétylés), 202.
Pawlic (E.). Emploi des savons de benzine, 357.
Pawlikowski (R.). Préparation au moyen d'oxychloride de cuivre en présence de l'ammoniaque, 25.
Pearson (H.-E.). Distinction et propriétés de la laine chlorée, 21.
Pelet-Jolivet (L.). Die Theorie des Faerbeprozesses, 191.
Pellerin (A.). Cellulose hydratée purifiée pour soie artificielle, 265.

Perkin (A.-G.). Acide indoxylique, 111. — Réduction de l'indirubine, 112. — Colorant substantif naturel, 233. — Matières colorantes des fleurs de l'Hibiscus sabdariffa et du Thespasia lampas, 236. — Matières colorantes des fleurs du coton, Gossypium herpaceum, 237.
Picard (J.). Action auxochrome des groupes amino et aminophenyle, 122.
Picquet (O.). Industries du blanchiment, de la teinture et de l'impression, 367.
Piest. Sur la nitration de la cellulose, 239.
Post et **Neumann**. Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais, 96, 334.
Procter (H.-R.). Nouvelle méthode pour la détermination de la coloration, 317.
Psarski (J.-T.). Machine pour la teinture, 211.
Pummerer (R.). Aniles du groupe de l'isatine, 318.
— et **Gœttler** (M.). Préparation de l'anile et du *p*-diméthylamino-anile de l'isatine, 203.
Regordosa Planas (**Juan** et **Luis**). Teinture continue des fils en écheveaux, 28.
Reichenbach (A.). Rôle antiseptique des savons, 357.
Reisdorff. (Voir Soullier).
Reitzenstein (F.) et **Breuning** (W.). Combinaisons des colorants du groupe triphénylméthane et de l'indigo, 319.
Reverdin (F.). Les industries chimiques en Suisse pendant l'année 1909, 173.
Rheinische Kunstseide Fabrik A. G. Solution visqueuse de cellulose, 82.
Richter. Enlevement des taches de couleurs d'aniline sur la peau, 243.
Rindskopf. (Voir Blumberg).
Ristenpart (E.). Etude expérimentale sur le mordançage, 25. — Souples (Blanchiment simplifié), 187.
Robatel, **Buffaud** et **Cie**. Teinture des textiles sur bobines, 27, 214.
Rohland (P.). Sur la précipitation des colloïdes, 146.
Rosenberg (J.). Colorants pour cuve, 114.
Rosenstiehl (A.). Conséquences de la théorie de Young, 344.
Rupe (H.) et **Thies** (K.-G.). Benzoylènebenzimidazol, 206.
Ruszkoroski (B.) et **Schmidt** (E.). Dosage de la laine en présence du coton, 21.
Sabourin et **Marinier**. Blanchiment du varech, 360.
Sachs (F.) et **Kantorowicz** (H.). Action du réactif de Grignard sur l'indigo, 59.
Sanin (A.). Influence du sel marin sur la solubilité de l'émétique, 110. — Composition du précipité formé par le tannin avec l'émétique, 111. — Influence de diverses conditions sur la fixation par l'émétique du tannin sur les tissus de coton, 187. — Composition des sels d'antimoine formés avec le tannin sur les tissus traités au tannin et à l'émétique, 188.
Sander (H.). La situation de la teinture de la soie, 159.
Sansone (A.). Sur la teinture du noir au campêche par le procédé continu, 33.
Schaposchnikoff (W.-G.). Etude sur les phénomènes de teinture, 147.
Scheunert (L.) et **Loetsch** (C.). Dosage de la cellulose par la méthode de Lange, Simon et Lohrich, 232.
Scheurer (Albert). Vaporisage des tissus. Détermination de la quantité d'air en présence dans le petit appareil Mather-Platt avant et pendant la marche des pièces, à une température voisine de 100°, 156.
— et **Gillieron** (E.). Rapport sur le travail de M. Ed. Justin-Müller, 209.
Schmid (Henri). Brun fuscamine, 155. — Rapport sur le pli cacheté de M. A. Stiegler, 183. — Nouvelles couleurs solides par oxydation, engendrées sur la fibre, 256.
Schmidt (J.) et **Stützel** (H.). Recherches dans la série du fluorène, 205. — Quelques colorants dérivés du fluorène, 233.
Schneider (Joseph). Nouveau mode de préparation pour la teinture de la laine et autres fibres animales, 149.
Scholl (R.). Dérivés de la série du pyranthrone, 206.
— **Liese** (K.) et **Grunewald** (E.). Nouvelle synthèse de la diméthyl-4-1'-pyranthrone, 233.
Schrottky de Schrottzynski. Indigo naturel, 237.
Schumann (A.). Nouveaux procédés en blanc ou en couleurs diverses pour réserves, 215. — Nouveaux procédés pour la teinture en colorants sulfurés, 325.
Schumann. Pâte à lessive, 358.
Schwalbe (C.-G.). Chlorure de paranitrodiazobenzène, 22. — Acétylation de la cellulose, 239. — Cellulose (Détermination du degré de blanchiment), 240.
Schwalbe (Dr). **Ind. Carll G** Die Chemie der Cellulose, 334.
Schwartz (R.). Une nouvelle fibre textile, 238.
Sembritzki. Les progrès de la fabrication de la cellulose au sullite pendant les dix dernières années, 239.
Siegrist (Voir Hanguier des Bancels).
Silberrad (Oswald) et **Smart Roy** (Ch.). *M*-aminophénol Produits de condensation avec l'acide mellique. Rapports entre la couleur, la fluorescence et la constitution de ces composés, 204.
Société de la Soie artificielle de Givet, 246.
Société de la Soie de Chardonnet, 246, 336.
Sociétés Industrielles. Mulhouse. Séance du 1er décembre 1909, 31; 5 janvier 1910, 63; 2 février 1910, 79; 2 mars 1910, 107; 4 mai 1910, 176; 1er juin 1910, 201; 6 juillet 1910, 247; 5 octobre 1910, 334.
— Rouen. Séance du 18 avril 1910, 176; 13 mai 1910, 201; 10 juin 1910, 247.
Société pour l'Industrie chimique. Procédé de préparation d'hydrosulfites exempts d'eau, 358. — Procédé de rongeage de fonds colorés, 364.
Soulier et **Reisdorff**. Savons pour lessive à l'eau de mer, 358.
Stalder (Eugène). Rapport sur le travail de M. E. Bechtel, 212.
Stiegler (A.). Enluminages rouges sur couleurs directes destinées à être développées en diazoparamtraniline, 183.
Stinc. Traitement de la soie pour la teinture, 83.
Suida (W.). Nature de la laine et phénomènes d'hydrolyse pendant sa teinture, 150.
Sunder (Ch.). A propos de la détermination de la teneur en acide lactique des solutions du commerce, 312.
Suzuki (U.), **Yosmihura** (K.) et **Inouye** (H.). Hydrolyse de différentes soies, 143.
Tanon (Voir Wurtz).
Tarpent (D.) et **Garaude** (M.). Machine à imprimer les tissus, 89. — Machine à imprimer les tissus, 218.
Taylor (R.-L.). Action du gaz carbonique et de l'air sur la poudre de blanchiment, 232.
Textil-Maschinenfabrik Cohnen. Cylindres enrouleurs actionnés par des cylindres entraîneurs pour la teinture des tissus, 364.
Thomas (F.), **Blosam** (W.-P.) et **Perkin** (A.-G.). Indirubin, 111.
Tonnaire et **Delencourt**. Machine à plisser les tissus, 366.
Trotman (S.-R.). Effets des sels neutres sur l'ébullition alcaline du coton, 240.
Tschilikin (M.). Recherches sur l'huile pour rouge turc et ses dérivés. Application des nouveaux produits à l'impression du rose et rouge d'alizarine sur tissu non huilé, 1.
Ude. Impression, chinage en noir d'aniline, 163. — Impression, chinage sur coton et sur laine de nuances grand teint à la naphtine S, 343. — Teinture en noir d'aniline, 360. — Encollage du cotou en écheveaux, 366. — Apprêt des tissus de laine, 366.
Ullmann (F.) et **Cassirer** (E.). Recherches dans la série de l'acénaphtène, 205.
Ulmann (E.). Recherches dans la série de l'anthraquinone, 234.
Vajdafy (A.). Récupération de l'éther-alcool dans la fabrication de la soie artificielle Chardonnet, 240.
Valenta (E.). Solidité à la lumière des laques préparées au moyen de colorants dérivés du goudron de houille, 126.
Vérefel (L.). A propos des dérivés chlorés de l'éthylène, 357.
Verein der Chemiker Koloristen, 160.
Verrière (J.). Perfectionnements aux machines pour lainage, 219.
Vignon (Léo). Contribution à l'étude des phénomènes de la teinture, 169. — Sur l'adsorption de certaines matières colorantes, 250.
Villain. Nouvelle lessive, 357.
Vlies (L.-E.). Teinture du coton par les colorants sulfurés (altération ultérieure du tissu), 211.
Walland (H.). Emploi dans l'industrie textile et remarques générales sur les apprêts au Protamol), 157.
Walter Ernen (F.-A.). Colorants pour cuve (prix relatif et usage), 184.
Walther (G.). Couleurs ciba, 115.
Watson (E.-R.). Rapport entre la constitution chimique et la solidité à la lumière des colorants azoïques, 121.
Weigert (F.). Phénomènes protochimiques dans les solutions de matières colorantes, 202. — Action chimique de la lumière sur les solutions de matières colorantes, 233.
Werner (A.). Couleur et constitution (leurs rapports), 122.
Wijnberg. Nouvelle cire végétale, 357.
Willstaetter (R.) et **Kubli** (H.). Sur la polymérisation des diiminoquinones, 117.
— et **Dorogi** (S.). Sur le noir d'aniline, 118.
Witt (O.-N.). Annuès Diazotation des bases faibles peu solubles), 81.
Wrede. Dosage colorimétrique de la quantité de matière colorante absorbée par les textiles, 110.
Wright (M.). Absorption de l'humidité atmosphérique par les laines, 143.
Wurtz et **Tanon**. Blanchissage du linge fin, 306.
Zlersch (P.). Quelques dérivés du carbazol, 121.
Zimmermann (W.). Changement des couleurs sous l'influence de la lumière artificielle, 141.

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS

dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Alizarine rubinol 3 G (*By.*, *éch. n° 236, 237*) . . . 314
— — GW (*By.*, *éch. n° 103* et *105*) . . . 197
Anthracyanine 3 GL (*By.*, *éch. n° 37*) . . . 56
Azo fuchsine extra 4 G (*By.*, *éch. n° 35*) . . . 56
Azo jaune orangé NA (*M.*, *éch. n° 261*) . . . 315
Azo rouge au foulon G (*O.*, *éch. n° 179*) . . . 259
— — — 2 R (*O.*, *éch. n° 181*) . . . 259
Azurine dianile G (*M.*) . . . 141
— — 3 G (*M.*, *éch. n°s 84* et *85*) . . . 141
— — 3 R (*M.*, *éch. n°s 86* et *87*) . . . 141
Benzo bleu nouveau 2 B (*By.*, *éch. n° 5*) . . . 18
— — 5 B (*By.*, *éch. n° 6*) . . . 18
— — BX (*By.*, *éch. n° 7*) . . . 18
Benzo jaune lumière extra 4 GL (*By.*, *éch. n° 39*) . . . 56
Benzo noir HW (*By.*, *éch. n°s 124* et *126*) . . . 200
Benzo vert FF (*By.*, *éch. n°s 200 à 202*) . . . 261
Bistre au chrome NO (*M.*, *éch. n° 262*) . . . 315
Bleu amido B (*M.*, *éch. n° 145*) . . . 200
— — GR (*M.*, *éch. n° 147*) . . . 200
Bleu anthracène acide EB (*C.*, *éch. n° 9*) . . . 18
— — ER (*C.*, *éch. n° 11*) . . . 18
Bleu au chrome à l'acide FFB (*By.*, *éch. n° 188*) . . . 260
— — — FFR (*By.*, *éch. n° 190*) . . . 260
— — — 3 G (*By.*, *éch. n° 44*) . . . 57
— — — R (*By.*, *éch. n° 46*) . . . 57
— — — BRN (*By.*, *éch. n° 48*) . . . 57
— — — X (*By.*) . . . 57
Bleu au soufre D (*A.*, *éch. n° 69*) . . . 108
— — 2 R extra (*A.*, *éch. n° 231*) . . . 313
Bleu au soufre extra B (*A.*, *éch. n° 68*) . . . 106
— — R (*A.*, *éch. n° 70*) . . . 106
Bleu brillant au cuivre BW (*A.*, *éch. n°s 129 à 134*) . . . 200
— — — GW (*A.*, *éch. n°s 135 à 140*) . . . 200
Bleu brillant dianile G (*M.*) . . . 141
— — — 3 G (*M.*, *éch. n° 81*) . . . 141
— — — 6 G (*M.*, *éch. n° 80*) . . . 141
Bleu congo brillant 2 RW (*A.*, *éch. n°s 141 à 143*) . . . 200
Bleu dianile brillant 3 G (*M.*) . . . 78
— — — 6 G . . . 78
Bleu diaminogène 6 RN (*C.*, *éch. n° 16*) . . . 19
Bleu foncé solide mi-laine B (*C.*) . . . 294
— — — R . . . 294
Bleu gallazol G en pâte (*G.*) . . . 352
Bleu hélindone 2 B pâte (*M.*, *éch. n°s 30, 31, 32, 34*) . . . 54
Bleu indanthrène 3 G pâte (*B.*) . . . 258
Bleu marine katiguène extra FF (*By.*, *éch. n°s 121 à 123*) . . . 200
Bleu marine solide 2 BT (*B.*) . . . 19
Bleu marine Victoria LH (*By.*, *éch. n° 20*) . . . 19
Bleu mi-laine BT (*B.*) . . . 57
Bleu naphtogène 2 B (*A.*, *éch. n° 226*) . . . 312
— — 3 B (*A.*, *éch. n° 227*) . . . 312
— — 4 B (*A.*, *éch. n° 228*) . . . 312
— — 6 B (*A.*, *éch. n° 229*) . . . 312
Bleu pur pour coton B (*A.*, *éch. n° 66*) . . . 78
— — — R (*A.*, *éch. n° 61*) . . . 78
Bleu solamine BF (*A.*, *éch. n° 230*) . . . 313
Bleu solide brillant 3 BX (*By.*, *éch. n°s 118 à 120*) . . . 199
Bleu solide mi-laine F (*C.*) . . . 294
— — — FR (*C.*) . . . 294
— — — F 3 R (*C.*, *éch. n° 214*) . . . 294
Bleu thiogène nouveau 2 RL (*By.*, *éch. n° 144*) . . . 200
Bleu vert immédiat CV (*C.*, *éch. n° 83*) . . . 141
Bordeaux algol pâte (*By.*) . . . 56
Bordeaux nitrazol diamine GB (*C.*, *éch. n° 166*) . . . 230
Bordeaux solide mi-laine FR (*C.*) . . . 294
Brun au chrome solide TV, *éch. n° 213* . . . 294
Brun cibanone B (*L.*, *éch. n° 43*) . . . 57
— — V (*L.*, *éch. n° 45*) . . . 57
Brun chromate anthracène ER (*C.*) . . . 19
— — — WG (*C.*, *éch. n° 10*) . . . 19
— — — WS (*C.*) . . . 19
Brun dianile solide 2 G (*M.*, *éch. n° 23*) . . . 20
— — — 3 R (*M.*, *éch. n° 18*) . . . 20
Brun d'oxamine GN (*B.*) . . . 57
Brun jaune katiguène extra GGR (*By.*, *éch. n°s 197 à 199*) . . . 261
Brun hélindone G pâte (*M.*, *éch. n° 30, 31, 32, 34*) . . . 54
Brun pégu GB (*L.*, *éch. n°s 220* et *222*) . . . 312
— — RB (*L.*, *éch. n°s 222* et *223*) . . . 312
Brun pluton extra V (*By.*, *éch. n° 8*) . . . 18
Brun nitramine R (*B.*) . . . 258
Brun nitrazol diamine GF (*C.*, *éch. n° 161*) . . . 231
Brun rouge katiguène 6 R (*By.*, *éch. n°s 194 à 196*) . . . 261
Brun solide mi-laine G (*C.*, *éch. n° 217*) . . . 294
— — — R (*C.*) . . . 294
— — — RD (*C.*, *éch. n° 216*) . . . 294
Brun sulfone à l'acide 2 R . . . 20
— — — 4 R . . . 20
Brun anthra au chrome 2 G (*L.*, *éch. n° 270*) . . . 351
— — — 2 R (*L.*, *éch. n° 272*) . . . 351
Brun hélindone 3 GN (*M.*, *éch. n° 266*) . . . 315
Brun monochrome 3 G (*By.*, *éch. n°s 246* et *247*) . . . 315
Brun noir pyrol R (*L.*, *éch. n°s 224* et *225*) . . . 312
Brun supramine R (*By.*, *éch. n° 192*) . . . 200, 314
Brun thiogène 3 R (*M.*, *éch. n° 269*) . . . 351
Carbogène B (*M.*, *éch. n° 164*) . . . 232
— T (*M.*, *éch. n° 165*) . . . 232
Carmin acide brillant 2 G (*O.*, *éch. n° 182*) . . . 260
Chrysoïdine BTM (*B.*) . . . 58
— RTM (*B.*) . . . 58
Cyanine acide BFL (*A.*, *éch. n° 65*) . . . 79
— — BL (*A.*, *éch. n° 64*) . . . 79
— — GFL (*A.*, *éch. n° 71*) . . . 79
Diazo bleu pur B (*By.*) . . . 57
— — 3 G (*By.*) . . . 57
Diazo écarlate extra BA (*By.*, *éch. n°s 106, 107, 108*) . . . 199
— — — 3 BA (*By.*, *éch. n°s 109, 110, 111*) . . . 199
Diazo rouge lumière 7 BL (*By.*, *éch. n°s 112 à 114*) . . . 199
Diazo violet lumière BL (*By.*, *éch. n°s 238* et *239*) . . . 314
Écarlate d'indanthrène G pâte (*B.*) . . . 259
Écarlate direct solide 8 B (*L.*, *éch. n° 42*) . . . 57
Écarlate hélindone R pâte (*M.*) . . . 54
— — S (*M.*) . . . 54
Écarlate nitrazol diamine A (*C.*, *éch. n° 159*) . . . 230
Écarlate solide diamine 4 BFF (*C.*, *éch. n° 156*) . . . 230
— — — 5 BFF (*C.*, *éch. n° 157*) . . . 230
— — — 7 BFF (*C.*, *éch. n° 158*) . . . 230
— — — 4 BFS (*C.*, *éch. n° 155*) . . . 230
— — — GFF (*C.*, *éch. n° 154*) . . . 230
Écarlate solide dianile 4 BL (*M.*, *éch. n° 59*) . . . 78
Eriochrome indigo B (*G.*) . . . 352
— — R (*G.*) . . . 352
Eriochrome verdon A (*G.*) . . . 352
Eriocyanine A (*G.*, *éch. n°s 259* et *260*) . . . 350
Erioglaucine X (*G.*) . . . 352
Erioviolet B (*G.*, *éch. n°s 257* et *258*) . . . 350
— — RL (*G.*, *éch. n°s 249* et *250*) . . . 350
Erioviridine B (*G.*, *éch. n° 211*) . . . 294
Fuscamine G (*By.*, *éch. n°s 175, 177, 178*) . . . 256
Gallo gris 2 BD en poudre . . . 229
— — RD (*By.*, *éch. n° 151*) . . . 229
Galloviridine VD en poudre (*By.*, *éch. n° 153*) . . . 229
Grenat solide au chrome BL (*A.*, *éch. n° 265*) . . . 316
Gris algol B en pâte (*By.*, *éch. n°s 240* et *24*) . . . 315
Gris chromate-anthracène G (*C.*) . . . 19
Gris hélindone BB (*M.*, *éch. n° 268*) . . . 351
Gris solide mi-laine BR (*C.*) . . . 294
— — — G (*C.*) . . . 294
Gros bleu thiogène conc. B (*M.*, *éch. n° 278*) . . . 351
— — — BR (*M.*, *éch. n° 276*) . . . 351
Gros bleu thiogène extra conc. B (*M.*) . . . 351
— — — BR (*M.*) . . . 351
Héliotrope solide mi-laine B (*C.*, *éch. n° 215*) . . . 294
Indigo dibromé, *éch. n° 4* . . . 1
— — MLB, *éch. n° 1* . . . 1

Indigo dibromé MLB 2 B, *éch. n° 2* 2
— — **MLB 4 B**, *éch. n° 3*. . . 3
— — **MLB 5 BM**, *éch. n° 82* . 140
Indigo katiguène extra CLGG (*By.*), *éch. n°s 115 à 117* . . 119
Indogène immédiat BCL (*C.*), *éch. n° 62* 79
— — **RCL** (*C.*), *éch. n° 63* . . 79
Jaune au chrome solide 5 G (*I.*) . 294
— — — **O** (*I.*) 294
— — — **R** (*I.*), *éch. n° 208*. . 294
Jaune hansa G (*M.*), *éch. n° 267*. 351
Jaune hélindone 3 GN pâte (*M.*), *éch. n° 52* 78
Jaune kiton S (*L.*), *éch. n° 186*. 260
— — **SR** (*L.*), *éch. n° 209*. . . 294
Jaune kiton solide B (*L.*), *éch. n° 187* 259
— — — **3 G** (*L.*), *éch. n° 186* . 259
Jaune lumière palatin R (*B.*). 352
Jaune solide au chrome-extra 2 R (*A.*), *éch. n° 25* 20
Jaune solide de Guinée 3 G (*A.*), *éch. n° 206* 294
— — — **RL** (*A.*), *éch. n° 207*. 294
Jaune solide mi-laine G (*C.*) . 294
Jaune supramine R (*By.*) . . . 314
Jaune xylène lumière R (*S.*), *éch. n° 53* 78
Khaki thiogène conc. N (*C.*) . 19
Lanafuchsine brillante SL (*C.*), *éch. n° 58* 78
Nérocyanine BBN (*K.*), *éch. n° 98*. 176
— **BS** (*K.*), *éch. n° 95* 176
— **BT** (*K.*), *éch. n° 99*. 176
— **RN** (*K.*), *éch. n° 97*. 176
Nérol BL (*A.*), *éch. n° 74* . . . 106
— **2 BL** (*A.*), *éch. n° 75*. . . . 106
Noir à l'acide 5 BL, *éch. n° 193*. 260
— **5 GL**, *éch. n° 191* 260
Noir amido A (*M.*), *éch. n° 148*. 200
— — (*M.*), *éch. n° 149* 200
Noir amine 4 BD (*A.*), *éch. n° 279* 352
Noir anthracène au chrome PBB (*C.*), *éch. n° 282* . . . 352
— — — **PBT** (*C.*), *éch. n° 283*. 352
Noir au chrome à l'acide RL (*By.*), *éch. n° 51*. 57
Noir bleu anthracène BE (*C.*), *éch. n° 12* 98
Noir bleu chromate B pâte (*C.*), *éch. n° 280*. 351
Noir bleu d'alizarine B (*M.*), *éch. n°s 146* et *277* . . . 200, 351
Noir bleu diamant BR (*By.*), *éch. n° 162*. 231
Noir bleu pour mi-laine G (*By.*), *éch. 163* 231
Noir de Guinée extra 3 BL (*A.*), *éch. n° 281* 352
Noir dianile spécial BS (*M.*), *éch. n° 275*. 351
— — **BSV** (*M.*), *éch. n° 273*. . 351
Noir dianile solide GM, *éch. n° 24*. 20
Noir diazanile B (*M.*), *éch. n°s 100* et *101* 141
— — **D** (*M.*), *éch. n°s 90* et *91*. 141
Noir pluton extra SBS (*By.*), *éch. n°s 152* et *153* 230
Noir supramine BR (*By.*), *éch. n° 233* 314
Noir solide mi-laine J (*C.*), *éch. n° 219* 294
— — — **SB** (*C.*), *éch. n° 218*. 294
Noir sulfone à l'acide 2 B . . 20
Noir sulfone cyanine 2 B (*By.*), *éch. n° 36*.
Noir thiogène liquide B 3R *éch. n° 26* 20
Noir tolyle B (*M.*), *éch. n° 76*. . 106
— — **BB** (*M.*), *éch. n° 102* . . 106
— — **BG** (*M.*), *éch. n° 77* . . . 106
Noir Vigoureux solide B (*M.*), *éch. n° 66*. 106
— — — **T** (*M.*), *éch. n° 67*. . 106
Olive au soufre extra B (*A.*), *éch. n° 15* 19
Olive dianile solide 2 B (*M.*), *éch. n° 21* 20
Olive jaune immédiat 5 G (*C.*), *éch. n° 78* 140
Olive métachrome B (*A.*), *éch. n° 73*. 106
Olive thiogène GG (*M.*), *éch. n° 17*. 19
— — **GGN** (*M.*), *n° 19*. . . . 19
Orangé 3 RL (*O.*), *éch. n° 180*. 259
Orangé hélindone G (*M.*), *éch. n° 263* 315
— — **R**, *éch. n°s 28, 29* . . . 54
— — **RC**, *éch. n° 96*. 176
Orangé métachrome double 3 R (*A.*), *éch. n° 72* 106
Orangé pyramine GG (*B.*) . . 58
— — **RT** (*B.*) 58
Orangé pyrazol RR (*S.*), *éch. n° 264* 351
Orangé rosanthrène R (*D.*), *éch. n° 41* 56
Orangé solide mi-laine G (*C.*). 294
— — — **R** (*C.*) 294
Oxybrun au chrome VN (*O.*), *éch. n° 89* 141
— — — **VR** (*O.*), *éch. n° 88* . 141
Oxychromine (*By.*), *éch. n° 189*. 261
Paramine extra (*B.*), *éch. n°s 176 à 178*. 257
Phosphine erio au chrome R (*G.*). 352
Phosphine erio au chrome 2 R (*G.*) 352
Rose algol R pâte (*By.*), *éch.* (*By.*), *n°s 38 à 40* 56
Rouge algol extra R en pâte, *éch. n°s 242* et *245*. 315
Rouge diamant 5 B (*By.*), *éch. n° 128* 200
— — **3 G** (*By.*), *éch. n° 127* . . 200
Rouge hélindone B pâte (*M.*), *éch. n°s 27, 28, 32*. 54
Rouge pour laine S 3B (*O.*), *éch. n° 184* 260
Rouge solide mi-laine R (*C.*). 294
Rouge solide pour coton extra 4 BS (*L.*), *éch. n° 79*. . . . 140
Rouge sorbine 2 BN (*B.*) . . 57
Sulforhodamine B (*M.*), *éch. n° 55*. 78
— **B extra** (*M.*). 78
— **G** (*M.*), *éch. n° 54*. 78
— **G extra** (*M.*). 78
Ultraviolet B (*S.*), *éch. n° 92* . 175
— **LGP** (*S.*), *éch. n° 93* 175
Vert bleu thional BB (*S.*), *éch. n° 57*. 78
Vert bleu d'anthraquinone BX poudre (*B.*). 58
Vert dianile brillant G (*M.*), *éch. n° 56* 78
— — **G extra** (*M.*) 78
Vert katiguène foncé extra conc. 5 B (*By.*) 58
Vert méthylène B (*B.*). . . . 259
Vert solide mi-laine BB (*C.*). 294
— — — **GG** (*C.*). 294
Vert sulfone à l'acide B (*By.*), *éch. n° 22* 20
Violet acide 5B extra (*G.*), *éch. n°s 255* et *256*. 350
— — **RV** (*G.*), *éch. n°s 251* et *252* 350
Violet au chrome à l'acide B (*By.*), *éch. n° 232* 313
Violet chromoxane B (*By.*), *éch. n° 235* 314
— — **R** (*By.*) 314
Violet dianile BE (*M.*), *éch. n° 274* 352
Violet kiton solide 10 B (*L.*), *éch. n° 212*. 294
Violet lanacyl BF (*C.*), *éch. n°s 253* et *254* 294 315
Violet pour laine solide B (*By.*), *éch. n° 183* 260
Violet solide diamine FFB (*C.*), *éch. n° 13* 19
— — — **FFR** (*C.*), *éch. n° 14*. 19
Violet Victoria RL (*M.*), *éch. n° 271* 354
Viridone FE (*M.*), *éch. n° 94*. . 175

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS FRANÇAIS DÉLIVRÉS

A. — Par numéros.

B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.		B. F.	
341718 12044	271	369835 11968	145	393880 11456	127	398602 12238	303	401092 11142	30	402446	94
348360 11640	189	369835 12053	272	395679 12227	332	398881	301	401473 11493	127	402546 11031	30
349531 10901	30	372627 12377	332	395842 11024	31	399142 11017	30	401473 11494	127	402546 11800	189
350667 11743	222	386627 11628	159	396564 11053	31	399529	160	401988	31	403013	31
353365 12023	211	386741 10917	92	396794 11292	93	400614 11940	246	402030	302	403014	31
357239 11783	190	390484 11776	190	396917 11312	92	400653	30	402030, 12039	302	403148	31
357472 10906	30	392627 12692	368	397161 11346	301	400653 11026	93	402032	31	403148 11767	221
365920 11066	394	392638 11699	190	398015 12691	368	400653 11249	93	402072	302	403205	93
365920 12408	331	393868 11814	222	398351	301	400653, 12435	331	402105	91	403208	92

403342 304
403345 93
403347 92
403359 93
403364 93
403319 65
403388 31
403518 30
403520 31
403543 92
403606 30
403636 31
403638 94
403681 30
403713 30
403715 30
403724 94
403732 92
403811 30
403863 30
403930 31
403942 31
403956 94
403999 29
403995 29
404071 29
404155 29
404156 29
404172 94
404190 30
404217 94
404230 30
404239 96
404266 31
404305 30
404322 30
404375 31
404376 30
404372 31
404430 31
404456 30
404491 30
404496 31
404497 31
404518 11466 127
404536 30
404538 31
404592 30
404609 30
404690 30
404708 62
404719 93
404720 62
404727 93
404800 93
404840 62
404847 62
404862 94
404876 96
404886 301
404923 62
404933 63
404938 91
404945 96
404979 94
404995 62
405048 93
405068 94
405069 94
405110 91
405127 62
405151 91
405178 92
405200 62
405234 94
405290 91
405296 11796 222
405390 94
406293 92
405300 94
405433 94
405543 63
405548 63
405557 93
405569 93
405571 93
405587 63
405628 63
405644 63
405684 190
405701 11392 96
405709 63
405711 302
405712 63
405756 63
405760 93
405812 63
405819 63
405851 91
405856 96
405891 91
405928 92
405928 11935 244
405928 12570 330
405928 12700 367
405987 92
406138 91
406139 301
406142 91
406145 94
406232 94
406311 92
406317 92
406350 91
406431 96
406447 96
406514 92
406533 96
406590 11423 127
406641 11633 159
406653 91
406662 96
406666 96
406722 91
406724 304
406744 92
406782 96
406806 127
406886 128
406927 128
406930 127
406943 127
406949 127
406974 127
406987 92
407046 127
407046 11635 159
407089 189
407092 222
407133 127
407179 128
407204 127
407224 128
407225 128
407226 128
407227 128
407228 128
407276 160
407358 160
407383 245
407507 160
407602 127
407632 128
407638 246
407642 127
407692 128
407787 304
407844 127
407862 127
407872 127
407903 128
407914 127
407936 127
407988 127
407999 127
408017 160
408089 127
408092 127
408106 189
408134 159
408183 189
408225 189
408253 159
408299 302
408303 222
408307 221
408358 11627 159
408368 216
408370 222
408370 12469 368
408400 221
408417 159
408424 221
408430 159
408476 159
408480 221
408488 221
408489 190
408506 159
408508 221
408512 159
408523 222
408590 246
408592 301
408600 221
408616 222
408620 222
408620 11830 222
408623 222
408677 159
408771 159
408787 190
408787 12429 331
408814 159
408824 222
408852 159
408852 12155 300
408898 222
408902 191
408967 190
408986 222
409037 190
409038 190
409052 304
409053 300
409078 221
409083 189
409102 222
409108 188
409157 188
408184 189
409194 188
409220 189
409223 189
409224 189
409280 188
409293 246
409302 191
409324 304
409362 189
409376 189
409381 190
409403 189
409404 189
409405 190
409461 188
409463 222
409465 221
409506 188
409513 188
409524 188
409557 301
409569 191
409573 188
409618 190
409618 12166 303
409661 301
409720 221
409748 304
409758 188
409794 191
409809 188
409846 301
409880 188
409911 190
409938 222
409944 188
409962 188
409972 189
410038 189
410055 189
410096 222
410116 189
410137 189
410150 189
410152 245
410230 272
410238 221
410267 304
410362 272
410382 221
410458 246
410480 244
410492 244
410551 304
410556 221
410559 272
410559 11977 272
410562 221
410592 246
410612 245
410635 244
410639 244
410641 244
410644 221
410652 245
410716 221
410717 244
410718 244
410732 245
410743 332
410747 221
410749 272
410758 245
410776 272
410814 271
410842 245
410842 11990 245
410842 12144 303
410867 221
410882 245
410933 221
410937 272
410965 245
410967 244
410969 244
410977 246
411012 244
411029 244
411031 244
411190 368
411192 244
411258 300
411295 368
411306 272
411325 271
411360 245
411396 300
411446 300
411576 303
411592 271
411599 271
411614 301
411672 302
411674 300
411693 300
411701 304
411709 272
411750 303
411785 300
411887 304
411938 271
411947 300
411964 302
412010 304
412012 272 et 303
412084 271
412138 271
412213 304
412219 301
412220 301
412227 300
412265 302
412278 304
412282 301
412305 300
412501 301
412520 304
412541 301
412563 302
412631 300
412642 303
412654 301
412668 301
412768 301
412788 300
412797 302
412862 304
412900 303
412909 304
412938 303
412954 301
412975 301
412979 301
413007 304
413032 271
413040 302
413058 304
413067 300
413117 300
413117 12397 300
413127 303
413161 301
413192 300
413231 300
413243 221
413275 302
413289 301
413383 302
413412 301
413425 301
413429 304
413483 304
413507 302
413508 302
413553 300
413554 368
413572 329
413651 300
413671 302
413677 329
413747 300
413755 332
413766 332
413777 301
413787 332
413793 300
413799 303
413836 368
413849 302
413901 333
413947 301
413958 300
413982 302
413982 12590 330
414013 367
414043 332
414046 332
414062 302
414129 303
414294 302
414294 12465 330
414304 333
414305 332
414344 329
414351 303
414382 301
414385 368
414387 300
414461 328
414520 368
414521 329
414523 331
414531 367
414563 329
414626 329
414682 329
414701 330
414756 333
414761 333
414820 331
414821 332
414847 333
414884 331
414952 331
415017 330
415047 332
415048 333
415156 329
415157 332
415229 331
415284 332
415286 330
415361 329
415509 332
415522 368
415543 330
415585 333
415586 333
415587 333
415588 333
415594 329
415632 330
415662 330
415683 331
415774 330
415789 330
415912 330
415934 332
415967 331
415986 330
415990 332
416021 330
416052 331
416275 367
416414 368
416472 368
416499 367
416734 368
416735 367
416898 368
416963 368
416986 330

B. — Par noms d'auteurs.

Act. Gesell. für Anilin farikation.
B. F. 401092/11142 30
407903 128
409376 189
410382 221
410480 244
410639 244
411360 245
413877 368
417701 330
415286 330

Aderholdt (A.).
B. F. 403447 96

Annaratone (D.).
B. F. 408089 127

Arunjo (d') Fernandes (J.).
B. F. 403715 30

Ashton (F.).
B. F. 402105 94

Aubert Frères.
B. F. 403811 30

Aumont (E.-F.).
B. F. 405593 63

Badische.
B. F. 349531/10901 30
357472/10905 30
365920/10066 31
405712 63
396917/11312 92
396794/11292 93
365920/11066 93
406145 94
406943 127
406969 127
348360/11640 189
409618 190
408787 190
357939/11783 190
409381 190
356667/11743 222
11743 246
341718/10244 271
411325 271
411446 300
411674 300
412788 300
409618 12166 303
412642 303
297339/12463 331
365920/12408 331
408787/12429 331
416735 367
416734 368

Backeland (L.-H.).
B. F. 386627/11628 159

Bamberger (M.), Böck (F.) et Wanz (F.).
B. F. 405709 63

Basley (J. W.).
B. F. 413507 302
413508 302

Basset (L.-P.).
B. F. 410038 189

Bayen et Schums.
B. F. 408368 246

Bayer (V. Farben).

Becke (M.) et Beil (A.).
B. F. 415284 332

Beindl (C.).
B. F. 412541 301

Bellet (F.).
B. F. 407089 189

Bender (O.).
B. F. 405463 63

Bergmann, Simons et Lindgens Sohne.
B. F. 409944 188

Bernhardt (A.).
B. F. 406533 96

Binet (J.).
B. F. 407358 160

Blaubach (P.).
B. F. 403942 31

Blumberg et Rindskoff.
B. F. 414013 367

Bontemps (E.).
B. F. 408523 222

Boude (A.) et Fils.
B. F. 408512 159

Bouffort (M.-J.).
B. F. 401473/11493 127
401473/11494 127

Bouhard (C.).
B. F. 412501 301

Bourdet (L.).
B. F. 410965 215

Breteaux (P.). et Leroux (H.).
B. F. 409557 301

British cellulose syndicale Ltd et Mertz (V.-C.).
B. F. 411592 271

British and contnental camphor C° Ltd.
B. F. 412668 301

Buchtslab (G.).
B. F. 407862 127

Buerhop (H.).
B. F. 404876 96

Caffin (A.).
B. F. 393880/11456 127

Carbonium Gesell.
B. F. 403995 29

Carlson (O.-F.).
B. F. 404155 29

Cartwright (L.).
B. F. 405068 94

Cassella (L.).
B. F. 399529 160
403543 93
403732 92
404217 94
409037 190
409052 304
410977 246
412012 303
413755 332
413766 332

Chatillon (E.).
B. F. 353565/12023 244

Chem. Fab. auf Action vorm Schering.
B. F. 398881 301
409223 189
409224 189

Chem. Fab. Griesheim Elektron. v. Oehler.
B. F. 404886 301
406311 92
406641 91
406641/11633 159
B. F. 409506 188
410238 221
410937 272
414062 302
415632 330
B. F. 415967 331

Chem. Fab. Grünau Landshaff et Meyer Act. ges.
B. F. 414952 331

Chem. pharm. Laboratorium sabrie.
B. F. 407936 127

Chemische werke v. H. Byk.
B. F. 406974 127

Child (R.-C.) et Johnston (J.).
B. F. 414129 303

Christian (W.).
B. F. 408792 127

Cie française pour l'exploitation des procédés Thomson-Houston.
B. F. 410562 221
410592/11993 246

Clemm (A.).
B. F. 413553 300

Collet (E.) et Eckardt (M.).
B. F. 412768 301

Consortium fur elektrochemische Industrie g. m. b. H.
B. F. 406930 127

Cormimbœuf (H.).
B. F. 412520 304

Couderc (A.).
B. F. 410362 272

Courtaud (J.) et Cie.
B. F. 409078 221

Courmont (C.-H.).
B. F. 410230 272

Cousin (A.) et Buisine (H.).
B. F. 414344 329

Daniel (F.-H).
B. F. 408400 221

Daniell (F.-H.) et Hebden (J.-C.).
B. F. 408424 221
408480 221
408508 221
408600 221
410551 304

Dantin (G.).
B. F. 408092 127
409972 189

Debedat (X.-F.).
B. F. 410559 272
410559/11977 272

Deiss (A.) et Fournier (C.-J.).
B. F. 403518 30
404518/11466 127
406722 91

Dejey (J.-A.).
B. F. 408616 222

Delbecque (A.).
B. F. 412010 304

Déonune (L.-J.-B.).
B. F. 413777 301

Derreumaux-Bullau (L.).
B. F. 405990 94

Deutsche Versuchtanstalt fur Lederindustrie et H. Arnoldi.
B. F. 406362 189

Dickson.
B. F. 410749 272

Didier (C.-M.).
B. F. 408590 246

Dittmar (M.).
B. F. 414521 329

Dolphin (H. E.).
B. F. 409280 188

Dreyfus (C.-H).
B. F. 413671 302

Dreyfus (C.-H.) et Schneeberger (L.).
B. F. 413787 332

Dubocquet (H.).
B. F. 405300 94

Durco (A.).
B. F. 410969 244

Dumoulin (R.).
B. F. 408846 301

Durand et Huguenin.
B. F. 409302 191

Duryen Manufacturing Cy.
B. F. 406662 96

Duvieusart (F.).
B. F. 406524 188

Eck (J.) et Söhne
B. F. 413007 304

Eckford (W.) et Walkers Parker et Cy.
B. F. 409880 188

Effantin (C.-S.) et Bouhard (C.).
B. F. 404933 63

Effront (J.).
B. F. 405127 62

Eichengrün (A.).
B. F. 412797 302
413901 333

Eitorfer-Turkischrot-Stuckfärberei.
B. F. 402632 31

Elektro Chemische Werke.
B. F. 411693 300

Erbslow (J.-A.) et Condron (G.).
B. F. 404322 30

Erkens et Brix.
B. F. 407383 215

Ermbter (J.) et Roesch (C.) et Cie.
B. F. 408620 222
408620/11380 222

Ersle-Triester Reisechal fab. a. g
B. F. 413495 301

Evans (J.).
B. F. 408986 222

Fab. Chem. Gravaren Leuppe et Heitronner.
B. F. 403969 29

Fab. de prod. chim. Sandoz.
B. F. 405987 92

Fab. Prod. Chim. Teutelewa.
B. F. 407914 127

Fabre (A.).
B. F. 415934 332

Falding (J.-F.).
B. F. 410556 221

Falk (L.).
B. F. 411029 244

Faller (C.-J.).
B. F. 405234 94

Farben fabriken v. F. Bayer et Cie.
B. F. 404491 30
402546/11031 92 30
404346 30
400653 30
404190 30
404345 31
396564/11053 31
405928 92
403268 92
405178 92
405766 93
357239/11249 93
403259 93
403265 93
400653/11026 93
404800 93
404719 93
405539 93
405151 94
407602 127
407692 128
407507 160
410116 189
402546/11800 189
408225 189
408183 189
409404 189
409403 189
409083 189
408184 189
408967 190
409407 190
409911 190
408370 222
410718 244
410717 244
410641 244
405928/11935 244
411192 244
369835/11968 245
410842/11990 245
410152 245
411938 271
411599 271
411325 271
411306 272
411709 272
369835/12053 272
413231 300
412979 301
414380 301
402630 302
413982 302
414294 302
413383 302
413349 302
411576 303

B. I. 412938 303
412900 303
413127 303
413351 303
409748 304
414461 329
414563 329
405774 330
415662 330
412954 12465 330
415928 12570 330
413982 12590 330
415986 330
416021 330
415229 331
400653 12435 331
415047 332
395679 12227 332
415648 333
405928 12700 367
408370 12469 368
416172 368
Farberei et appretur ges. (v. A. Clavel et F. Lindenmeger).
B. F. 411295 368
Farbleder-Werke (S.), Max & Söhne.
B. F. 404979 94
Farbwerke v. F. Meister, Lucius et Brüning.
B. F. 404266 31
404430 31
403319 63
404727 93
407632 128
409638 190
392638 11699 190
390484 11776 190
410782 245
410842 245
410842/12144 303
407787 304
415789 330
415017 330
415683 331
416052 331
414884 331
416275 367
413836 368
416414 368
Farup (P.).
B. F. 412563 302
Feld (W.).
B. F. 408253 159
Fellinger (A.).
B. F. 412975 301
Florin (J.).
B. F. 409720 221
Falsing (A.).
B. F. 411614 301
Freeth (A.) et Cocksedg (E.).
B. F. 414682 329
Freymuth (W.-A.).
B. F. 409794 191
Friedrich (P.).
B. F. 404372 31
410882 245
Fullom (R.).
B. F. 415543 330
Gademann et Cie.
B. F. 407642 127
Gely (M.).
B. F. 413429 301
Garnier (J.).
B. F. 407638 246
Gathy (J.).
B. F. 411396 300
Gebauer (J.).
B. F. 403264 93
403264 11164 93
Geigy (J.-R.).
B. F. 404535 30
404536 30
414305 332
Geistdorfer (J.-J.).
B. F. 412654 301
Gerber (A.).
B. F. 405587 63
Gerstenberger (L.).
B. F. 404690 30
Gesel. für Teerverwertung.
B. F. 415156 329
Gill (J.).
B. F. 413192 300
Gilmore (C.).
B. F. 408528 272
Glasviet (G.) et Muller (G.-J.).
B. F. 413747 300
Goldschmidt (C.).
B. F. 407046 127
407046 11635 159
Gouthière (H.) et Cie.
B. F. 409485 188
409157 188
Grenwood (J).
B. F. 410644 221
Griffis (R.-B.).
B. F. 415990 332
Haege (T.).
B. F. 410857 221
Hamann et Teisler.
B. F. 408134 159
Hardman (F.) et Edmondson (F.).
B. F. 404497 31
Hausser (F.).
B. F. 409758 188
Heine (B.) et Actien Ges.
B. F. 403636 31
Heinemann (A.).
B. F. 407204 127
Hemptinne (A. de).
B. F. 415361 329
Herzog (E.).
B. F. 404239 96
415157 332
414385 368
410758 245
Heydenhauss Hermann, Bauhegyi Alexander et Glaser Karl.
B. F. 406139 301
Hill (L.-G.).
B. F. 404945 96
Hirt (L.).
B. F. 413067 300
Hochstetter (R.).
B. F. 405018 93
Hoffmann, Laroche et Cie.
B. F. 406653 91
Hol, Kolt (R.).
B. F. 414213 304
Hönig (M.).
B. F. 413849 302
Hopkins (M.-S.) et Barnett (C.-R.).
B. F. 404456 30
Hopner (P.-L.).
B. F. 405856 98
Hough (W.-J.).
B. F. 406514 92
Houvestaghel (P.).
B. F. 409938 222
Hubert (A.).
B. F. 399142 11017 30
Internationale Wasserstoff (A.) A. Gesel.
B. F. 405200 62
Jäckel (E.).
B. F. 406232 94
Jäger (C.).
B. F. 412138 271
Jahr (R.).
B. F. 409293 246
Jones (G.) et Suarez (P.).
B. F. 408771 159
Journo (E. de).
B. F. 403014 31
463013 31
Kalle.
B. F. 407224 128
407225 128
407226 128
407227 128
407228 128
408898 222
413779 303
414583 331
414626 329
414820 331
416963 368
Kaufmann (L.).
B. F. 406138 91
Kay (J.) et Foxwell (W.-H.).
B. F. 404496 31
Kershaw (J.) et Cole (J.-T.).
B. F. 403638 94
Kestorer (J.-F.-B.).
B. F. 409053 300
Kleimenefers Shue (J.).
B. F. 403724 94
Klencke (H.).
B. F. 408417 159
Klutgens (J.) et Cænen (A.).
Kritzer (C.).
B. F. 406142 91
Krokert (F.).
B. F. 404172 94
Langlet (N.-A.).
B. F. 406744 92
Larcher (E.-A.).
B. F. 404538 31
Lavergne (A.).
B. F. 400614 11940 246
Lavrentievitch Kondakow Ivan.
B. F. 11346 301
Lebreil (François) et Desgorges (Raoul).
B. I. 408592 301
Leclaire (C.-C.).
B. F. 406724 11840 301
Lederer Leonhard.
B. F. 402072 302
Leese (J.).
B. F. 409809 188
Le Nitrogène.
B. F. 404071 29
404230 30
404720 62
Leriche (E.).
B. F. 404840 62
Lévy (R.-J.).
B. F. 406350 91
Lhuillier (R.) et Marion (A.).
B. F. 408430 159
L'huilier (R.) et Maurice (L.).
B. F. 405684 190
Loevensohn (S.-H.).
B. F. 410612 245
Lœwe (B.).
B. F. 403242 304
403243 221
Luciani (J.)
B. F. 403247 92
Luckow (C.).
B. F. 410747 221
Lump Ch. & Cie.
B. F. 405432 94
Luntz (C.-H.).
B. F. 409463 222
Machinery Company.
B. F. 410096 222
MalcolmFaulknerEwen et Tomlinson George Herbert.
B. F. 408299 302
Malvezin (F.).
B. F. 412954 301
Mangiameli (F.).
B. F. 409962 188
Marazzi (C.) et Thibault (A.).
B. F. 406886 128
Margotin (A.).
B. F. 403245 93
Mascelli (L.).
B. F. 410743 332
Masurel (G.).
B. F. 405701 11392 96
Masurel (F.).
B. F. 415509 332
May (G. H.) et Grosvenor (W.-M.).
B. F. 403520 31
Metzeler et Cie.
B. F. 412278 304
Meurant (J.).
B. F. 406927 128
Meyer (A.).
B. F. 404938 91
Mills.
B. F. 403956 94
Monin (A.).
B. F. 410492 244
Morane (L.).
B. F. 410267 304
Moore (Q.), Cunningham (J.), Stokes (J.-W.-B.).
B. F. 413651 300
Morel (F.).
B. F. 414304 333
Moressee (G.).
B. F. 413793 300
Morin (E.) et Janet J.).
B. F. 412265 302
Mortgat (P.).
B. F. 408852 12155 300
Muller (R.).
B. F. 414821 332
Muller-Fichter (K.).
B. F. 402446 94
Muraï (M.).
B. F. 411701 304
Nathan (F.-L.). Thomson (J.-M.), Thomson (W.-T.).
B. F. 406806 127
Nauton (Frères), de Marsal et Tesse (F.).
B. F. 413572 329
Newcombes Tap-s-tre decoration (Ltd).
B. F. 403930 31
Niedzielski (J.) et Bourgeois (V.).
B. F. 408902 191
Nitrifabrik (A.-G.).
B. F. 405110 91
405293 92
Norsk hydro-electrisk. Kv.elstofaktieselskaf.
B. F. 408506 159
Nouvelle (A.).
B. F. 408814 159
Ollagnen et Pinalel.
B. F. 413058 304
Oppeinheim (A.).
B. F. 409324 304
Paisseau-Feil (J.-B.).
B. F. 407092 222
Palmer (A.-J.).
B. F. 408303 222
Paris (E.-V.) et Mayer (F.).
B. F. 406317 92
Parker (D.-E.).
B. F. 408476 159
Pauling (C.).
B. F. 409569 191
Pauthonier (A.).
B. F. 409465 221
Pawlikowski (R.).
B. F. 403788 31
Pellerin (A.).
B. F. 410776 272
Pernot (L.) et Guirard (J.).
B. F. 405891 91
Pictet (R.).
B. F. 415594 329
Poulsen (A.).
B. F. 410716 221
Pouzenc (E.-A.).
B. F. 411258 300
Pozzati (E.-N.).
B. F. 404708 62
Psarski (J.-H.).
B. F. 408307 221
Puntschart (E.-G.) et Alschech (H.).
B. F. 405711 302
Read Holliday.
B. F. 416898 368
Redlich (A.) et Wladika (J.).
B. F. 404305 30

Regordosa Planas Juan et Louis.
B. F. 401988 31
Rehkop (R.).
B. F. 410055 189
Reif (V.).
B. F. 393868 11874 222
Rheinische Kunstseide Fab. (A.-G.).
B. F. 405571 93
Riedel (J.) Akt. (Ges.).
B. F. 409513 188
Rivière (L.).
B. F. 413677 329
Robatel (L.) Buffaud (J.) et Cie.
B. F. 403148 31
403148/11767 221
Rasscheisen (W.).
B. F. 411887 304
Rollin (C.) et Hedivorth-baryum (Ltd.).
B. F. 405638 63
408677 159
Rollger (G.).
B. F. 413958 300
Ruter (A.).
B. F. 410635 244
Rütgerswerke (A.-G.).
B. F. 403863 30
Sabourin (C.-A.) et Marinier (E.).
B. F. 412909 304
Salpetersaüre Industrie Ges. g. m. b. (H.).
B. F. 407133 127
Sanitas Ozon.
B. F. 409461 188
Sarason (L.).
B. F. 409108 188
B. F. 405644 63
Schlumpf (J.).
B. F. 409103 222
Scott (H.).
B. F. 414760 333
414761 333
Selveig et Lange.
B. F. 409220 189
Senshiro Morimura.
B. F. 409661 301
Serpek (O.).
B. F. 404923 62
411031 244
411947 300
Simon (A.) et Pernot (L.).
B. F. 406590 127
Simonin (H.).
B. F. 407845 127
412305 300
Skita (C.-A.).
B. F. 411012 244
Soc. d'éclairage, chauffage et force motrice.
B. F. 404995 62
410150 189
Soc. des Etab. Desfossé et Karth.
B. F. 415954 368
Soc. d'électrochimie et L. Hulin.
B. F. 412631 300
Société de Montepoin.
B. F. 403681 30
Soc. des Etab. Eycken et Leroy.
B. F. 410137 189
Soc. Hongroise de la soie de Chardonnet.
B. F. 410552 245
Société l'air liquide.
B. F. 410933 221
410967 211
Soc. Le Camphre.
B. F. 408106 189
Soc. pour l'Industrie chimique.
B. F. 386841/10917 92
407593 128
412084 271
411750 272
413947 301
414043 332
372627/12377 332
414046 332
415531 367
413554 368
392627/12692 368
398015/12691 368
Soc. pour l'utilisation de l'air et de ses dérivés.
B. F. 408358 159
Sœldeneck (H. de).
B. F. 407179 128
Soderman (K.).
B. F. 411785 300
413117 300
413117/12327 300
Stine (M.).
B. F. 404862 94
Stockholms superfosfat Fabriks. a. b.
B. F. 412219 301
412220 301
Surmont (Le) et Montiocol (J.).
B. F. 404699 30
Svedberg (T.).
B. F. 404592 30
Szirmay (J.) et Arany (V.).
B. F. 413161 301
Talmadge (J.-M.).
B. F. 406666 96
Tarpent dit Tarpent et Garaude (M.).
B. F. 405256 94
405256 11796 222
Tate (A.-O.).
B. F. 406789 96
Terpinwerk.
B. F. 412982 301
413289 301
Textilmaschinenfabrik (B. Cohnen.
B. F. 408488 221
415522 368
Thiel (O.).
B. F. 409573 188
Tirnar (D.).
B. F. 412227 300
Torii (S.).
B. F. 407725 128
Turlus (P.).
B. F. 407276 160
Ullmann (F.).
B. F. 408489 190
413412 301
Velna (G. de) et Folic-Desjardins Decool (C.).
B. F. 413275 302
Vender (V.).
B. F. 405812 63
405819 63
Vergé (A.).
B. F. 409194 188
Verrière (J.).
B. F. 408894 222
Vignon (L.).
B. F. 416699 367
Vuliod, Anwel et Cie.
B. F. 405069 94
Wagner Söhne.
B. F. 413483 304
Wakefields (E.).
B. F. 407988 127
Walker (F.-H. et Sohn (C.-E.).
B. F. 411964 302
Wankelmuth (W.).
B. F. 408693 222
Wasserfuhr (E.).
B. F. 401817 62
Waurinzok (O.).
B. F. 406431 96
Weill (R.).
B. F. 407872 127
Wenk.
B. F. 405756 63
Wickel (F.-C.).
B. F. 414847 333
415585 333
415586 333
415587 333
Wiedmer (J.).
B. F. 410458 246
Wilson (T.-J.).
B. F. 403606 30
Wolff (P.) et Schulz (H.-V.).
B. F. 405851 91
Wright (J.).
B. F. 408017 160

C. — Par ordre de matières.

Acénaphtène. Procédé de préparation de nouveaux produits de réduction de l'ACÉNAPHTÈNE quinonimine et de leurs composés de matières colorantes teignant sur cuve [*Kalle et Cie*], B. F. 407225, 128.

Acidage. Dispositif pour ACIDER les pièces de tissu et de feutre [*B. Jahr*], B. F. 409293, 246.

Acides gras. Procédé pour la préparation d'anhydrides d'ACIDES GRAS, principalement l'anhydride acétique au moyen de sels d'acides gras [*T. Goldschmidt*], B. F. 407046, 127. — Procédé pour la préparation d'anhydrides d'ACIDES GRAS, principalement l'anhydride acétique au moyen de corps gras [*T. Goldschmidt*], B. F. 407046/11635, 159.

Adipique. Procédé de production de l'acide β-méthyladipique [*F. Bayer*], B. F. 405083, 189.

Air. Procédé et appareil pour la séparation de l'AIR atmosphérique en oxygène et azote [*G. Rotlger*], B. F. 413958, 300.

Alcalis caustiques. Procédé pour l'obtention d'ALCALIS CAUSTIQUES anhydres [*Chem. Fab. Griesheim Elektron*], B. F. 410238, 221.

Alcool. Procédé pour la production d'ALCOOL au moyen du lignocellulose ou sciure de bois [*Malcolm Faulkner Ewen et Georges Iiebert Tomlinson*], B. F. 408299, 302.

Aldéhyde formique. Procédé de production de vapeurs d'ALDÉHYDE FORMIQUE par dissociation du trioxy-méthylène fixé sur un produit combustible [*C.-S. Effanlin et C. Bouhard*], B. F. 404933, 63. — Procédé pour préparer un composé sec de l'ALDÉHYDE FORMIQUE [*Chim. pharm. Laboratorium Sabrir*], B. F. 407936, 127. — Procédé de préparation de l'ALDÉHYDE FORMIQUE [*C. Bouhard*], B. F. 412501, 301.

Aldéhyde sulfoxylate. Procédé de production d'ALDÉHYDES [*Blumberg et Rindskopf*], B. F. 414013, 367.

Alizarine. Procédé pour la fabrication d'une préparation riche, sèche et soluble dans l'eau de l'ALIZARINE pour la teinture [*Chem. Fab. Grünau Landshaff und Meyer Akt.*], B. F. 414952, 331. — Produits organiques utilisables dans l'impression de l'ALIZARINE et leur fabrication [*Meister*], B. F. 413836, 368.

Alumine. Procédé de fabrication de l'ALUMINE pure [*O. Serpek*], B. F. 404923, 62. — Procédé d'extraction de l'ALUMINE des bauxites avec obtention de carbonate de baryum comme sous-produit [*L. Pernot et J. Guirard*], B. F. 405891, 91. — Procédé d'extraction de l'ALUMINE et de la bauxite [*A. Simon et L. Pernot*], B. F. 406590, 127.

Aluminium. Procédé pour la préparation de fluorure d'ALUMINIUM et de sodium [*Hamann et Teisler*], B. F. 408134, 159.

Ammoniaque. Produits décomposés azotés du silicium et leur emploi pour l'obtention d'AMMONIAQUE [*Badische*], B. F. 405712, 63. — Procédé de production d'AMMONIAQUE [*Badische*], B. F. 406943, 127. — Procédé pour tirer de l'AMMONIAQUE de l'azote de l'air, en faisant passer de l'air et de la vapeur d'eau sur la tourbe chauffée [*G. Jones et P. Suarez*], B. F. 408771, 159. — Procédé pour la fabrication d'AMMONIAQUE [*Norsk. hydro-electrisk. Kv. elstofaktieselskab*], B. F. 408506, 159. — Production d'AMMONIAQUE [*Badische*], B. F. 411446, 300. (Voir aussi GAZ, SULFATE.)

Anthracène. Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'ANTHRACÈNE et leurs applications en teinture et en impression [*Badische*], B. F. 349531/10901, 30. — Production de couleurs de la série de l'ANTHRACÈNE [*F. Bayer*], B. F. 400653, 30. — Production de colorants rouges teignant sur cuve [*Badische*], B. F. 365920/10066, 31. — Procédé de production de nouvelles matières colorantes de la série de l'ANTHRACÈNE et les produits qui en dérivent [*F. Bayer*], B. F. 404345, 31. — Production de colorants rouges teignant sur cuve [*Badische*], B. F. 365920/11066, 93. — Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*F. Bayer*], B. F. 400653/11026, 93. — Procédé de production de nouveaux dérivés de la série de l'ANTHRACÈNE et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 463205, 93. — Procédé de production de colorants de la

série ANTHRACÉNIQUE [illegible]nant sur cuve et les produits qui en résultent [illegible] B. F. 403253. 93. — Procédé de fabrication de matières [illegible] teignant cuve [Meister]. B. F. 404727. 93 — [illegible] de [illegible]urs de la série de l'ANTHRACÈNE [F. Bayer]. [illegible] 406653 11549. 93. — Procédé de production de [illegible] couleurs et les produits qui en résultent [illegible] F. 40[illegible]70. 93 — Mode de production de [illegible] ANTHRACÉNIQUES, teignant en cuve ainsi que [illegible] matières premières pour leur fabrication [Soc. Ind. Chim.] B. F. 4075[illegible]6. 128 — Nouveaux produits [illegible] de la série ANTHRACÉNIQUE colorants qui [illegible] et leurs applications en teinture et en impression [Badische]. B. F. 408787. 190. — Production de nouveaux [illegible] ANTHRACÉNIQUES [Badische]. B. F. [illegible]. 190. — Procédé de production de dérivés de la série de l'ANTHRACÈNE et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 408[illegible]7. 190. — Procédé de production de colorants de la série ANTHRACÉNIQUE teignant sur cuve et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 40[illegible]. 190 — Production d'un colorant bleu de la série ANTHRACÉNIQUE [Badische]. B. F. 409381. 190 — Procédé pour la production de nouveaux dérivés de la série de l'ANTHRACÈNE et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 41[illegible]52. 245. — Production de nouveaux colorants de la série ANTHRACÉNIQUE, ainsi que de nouvelles matières premières servant à leur fabrication [Société Ind. Chim.]. B. F. 411750. 272. — Procédé de production de colorants de la série ANTHRACÉNIQUE teignant sur cuve et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 411576. 303. — Production de nouveaux colorants de la série ANTHRACÉNIQUE ainsi que de nouvelles matières premières servant à leur fabrication [Soc. Ind. Chim.]. B. F. 411750. 303. — Procédé de production de couleurs de la série de l'ANTHRACÈNE [F. Bayer]. B. F. 413127. 303. — Production de couleurs de la série de l'ANTHRACÈNE [F. Bayer]. B. F. 400653 12435. 331. — Nouveaux produits de condensation de la série ANTHRACÉNIQUE, colorants qui en dérivent et leurs applications en teinture et en impression [Badische]. B. F. 408787 12425. 331. — Production de nouveaux colorants de la série ANTHRACÉNIQUE et de nouvelles matières premières applicables à leur fabrication [Soc. Ind. Chim.]. B. F. 398015 12691. 368.

Anthraquinone. Procédé de préparation de colorants du groupe de l'ANTHRAQUINONE [F. Ullmann]. B. F. 408489. 190. — Fabrication de matières colorantes de la série de l'ANTHRAQUINONE [F. Bayer]. B. F. 410842 11990. 245. — Fabrication de matières colorantes de la série de l'ANTHRAQUINONE [Meister]. B. F. 410842, 245. — Procédé pour introduire du chlore dans l'ANTHRAQUINONE ou des anthraquinones halogénés [F. Bayer]. B. F. 412974. 301. — Procédé de production de nouveaux acides ANTHRAQUINONE sulfonique chlorés [F. Ullmann]. B. F. 4134[illegible]2. 301. — Fabrication de matières colorantes de la série de l'ANTHRAQUINONE [Meister]. B. F. 410842 12144. 303. — Procédé pour la production de pigments à base de dibenzoyl 1. 5. et 1. 8. diamino-ANTHRAQUINONES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 4[illegible]4351. 303. — Procédé de fabrication de chlorure de β-ANTHRAQUINONYLE carbonyle pur [Meister]. B. F. 415789. 330. — Procédé de fabrication d'amino-arylacidylamino-ANTHRAQUINONES [Meister]. B. F. 415683.331. — Procédé de production d'ANTHRAQUINONE et de ses dérivés [Badische]. B. F. 416735. 367. — Nouveaux dérivés ANTHRAQUINONIQUES [Badische]. B. F. 416734. 368. Voir aussi ANTHRACÈNE.

Anti-rouille. Procédé de préparation d'un produit ANTI-ROUILLE [C. Pauling]. B. F. 409569. 191.

Azoïques. Procédé pour la fabrication de nouveaux colorants p-amino m-oxy-AZOÏQUES [J.-R. Geigy]. B. F. 404535. 30. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 402546 11031. 30. — Procédé de production d'un colorant mono-AZOÏQUE pour la laine avec un mordant de chrome [Act. Gesell.]. B. F. 40[illegible]092 11142. 30. — Procédé pour la fabrication de colorants o-oxydisAZOÏQUES pouvant être chromés [J.-R. Geigy]. B. F. 404535. 30. — Procédé de production de nouveaux colorants, les produits qui en résultent et le procédé de développer ces couleurs sur les fibres [F. Bayer]. B. F. 404346. 3[illegible] — Procédé pour la fabrication de matières colorantes mono-AZOÏQUES se prêtant particulièrement à la fabrication des laques [Chem. Fab. Griesheim Elektron]. B. F. 40[illegible]11. 92 — Procédé pour la fabrication de colorants disAZOÏQUES substantifs teignant le coton en grenat [Fab. de prod. chim. Sandoz]. B. F. 4[illegible]5[illegible]. 92 — Matières colorantes noires et le procédé pour leur production [F. Bayer]. B. F. 405[illegible]8. 92 — Procédé de production de matières colorantes disAZOÏQUES et les produits qui en résultent [Bayer]. B. F. [illegible]. 92 — Procédé pour la production de colorants [illegible] vert-bleuâtre [illegible] [Cassella]. B. F. [illegible]. 92. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et les produits qui en résultent [Bayer]. B. F. 402546 [illegible]. 92 — Couleurs AZOÏQUES et procédé pour leur production [Bayer]. B. F. 405178. 92. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 407942. 128. — Procédé de fabrication de matières colorantes disAZOÏQUES [Meister]. B. F. 407632, 128. — Procédé de préparation de matières colorantes pures nitro-o-oxyAZOÏQUES [Kalle et Cie]. B. F. 407227. 128. — Nouveaux colorants monoAZOÏQUES et nouvelles laques à base de ces colorants [Act. Ges. für Anilin Fabrik]. B. F. 407903. 128. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 402546 11800. 189. — Procédé de production de colorants tris-AZOÏQUES teignant directement le coton non mordancé [Act. Gesell.]. B. F. 409376. 189. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 408225. 189. — Procédé pour la production de nouveaux colorants directs pour coton et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 408183, 189. — Procédé pour la production d'une couleur et le produit qui en résulte [F. Bayer]. B. F. 410718, 244. — Procédé de production de couleurs AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 4107[illegible]7, 244. — Procédé pour la production de couleurs AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 41064[illegible]. 244. — Nouveau colorant mono-AZOÏQUE jaune et son procédé de fabrication [Act. Ges. f. Anil. Fabrik.]. B. F. 410639. 244. — Matières colorantes noires et le procédé pour leur production [F. Bayer]. B. F. 405928 11935. 244. — Procédé de production de couleurs AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 411[illegible]02. 244 — Production de nouveaux colorants substantifs polyAZOÏQUES [Sté Ind. Chim.]. B. F. 412084. 271. — Procédé de production de matières colorantes AZOÏQUES pour le coton en partant des sulfo-m-diamine dicarbonyldioxy-dinaphtylamines disulfoniques [C. Jäger]. B. F. 412138, 271. — Procédé de production de nouveaux colorants, les produits qui en résultent et le procédé de développer ces couleurs sur la fibre [F. Bayer]. B. F. 411599. 271. — Production de nouveaux colorants substantifs polyAZOÏQUES [Soc. Ind. Chim.]. B. F. 412084. 271. — Production de matières colorantes AZOÏQUES tirant directement sur le coton [F. Bayer]. B. F. 411325. 271. — Procédé pour la production de colorants teignant la fibre végétale [L. Cassella]. B. F. 412012. 272. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 414294. 302. — Procédé pour la production de nouveaux colorants mono-AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 413982, 302. — Procédé de production de colorants AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 402030 12039, 302. — Procédé de production de nouveaux colorants disAZOÏQUES pour coton [Act. Gesell.]. B. F. 415286. 330. — Procédé pour la fabrication de colorants disAZOÏQUES jaunes [Chem. Fab. Griesheim Elektron]. B. F. 415532. 330. — Procédé de production de nouveaux colorants AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 415662. 330. — Procédé de production de colorants mono-AZOÏQUES à mordant au chrome [Act. Gesell. für Anilin]. B. F. 414701. 330. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 414294 12465. 330. — Matières colorantes noires et procédé pour leur production [F. Bayer]. B. F. 405928 12570, 330. — Procédé pour la production de nouveaux colorants mono-AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 413982 12530. 330. — Procédé pour la production de colorants oxyAZOÏQUES [Chem. Fab. Griesheim Elektron]. B. F. 415912, 330. — Procédé de production de nouveaux colorants AZOÏQUES et les produits qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 415985. 331. — Procédé de production de matières AZOÏQUES tirant directement sur coton et les colorants qui en résultent [F. Bayer]. B. F. 416021. 330. — Procédé de fabrication d'un colorant mono-AZOÏQUE [Meister]. B. F. 416052. 331. — Procédé de préparation de colorants disAZOÏQUES [Chem. Fab. v. Oehler]. B. F. 415967. 331. — Procédé de fabrication des matières colorantes AZOÏQUES qui renferment un dérivé carbazol [Kalle]. B. F. 4[illegible]4523, 331. — Procédé de fabrication d'une matière colorante mono-AZOÏQUE noire teignant sur mordants [Meister]. B. F. 414884. 331. — Procédé de fabrication de colorants mono-AZOÏQUES jaunes insolubles dans l'eau [Meister, Lucius, Brüning]. B. F. 415017. 332. — Perfectionnements apportés à la fabrication de matières colorantes teignant directement le coton [Read Holliday]. B. F. 416858. 368. — Procédé pour la production d'un colorant AZOÏQUE [Bayer]. B. F. 416472. 368 — Procédé de fabrication d'un colorant mono-AZOÏQUE rouge [Meister]. B. F. 416275. 367. — Matières colorantes noires et le procédé pour leur fabrication [Bayer]. B. F. 405928 12700. 367. — Procédé de fabrication d'un acide amino-oxy-naphtaline-sulfonique et de matières colorantes AZOÏQUES qui en dérivent [Kalle]. B. F. 415915. 368.

Azote. Procédé pour l'obtention d'AZOTE et d'acide carbonique de gaz de combustion [L. Gerstenberger]. B. F. 404690. 30. — Production de l'AZOTE par combustion [E.-F. Aumont].

B. F. 405493, 63. — Procédé pour l'obtention d'AZOTE très pur, par simple retour en arrière [*Sté l'Air liquide*], B. F. 410933, 221. (Voir aussi BIOXYDE, OXYDE, OXYGÈNE.)

Azotique. Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acide AZOTIQUE [*F.-L. Nathan, J.-M. Thomson, W.-T. Thomson*], B. F. 406806, 127.

Azoture d'aluminium. Procédé de fabrication de l'AZOTURE D'ALUMINIUM [*O. Serpek*], B. F. 411031, 244.

Ballons. Procédé de fabrication d'étoffes caoutchoutées pour BALLONS imperméables réfléchissant la lumière et ayant un éclat métallique [*Metzeler et Cie*], B. F. 412278, 304. (Voir aussi IMPERMÉABLE.)

Baryte. Procédé de fabrication du carbonate de BARYTE [*Sté pour l'utilisation de l'air et de ses dérivés*], B. F. 408358, 159.

Barynm. Perfectionnements dans la fabrication des composés du BARYUM *C. Rollin et Hedworth-Baryum Cy Ltd*], B. F. 405638, 63. — Procédé de fabrication de composés de BARYUM [*C. Rollin et Hedworth-Baryum Cy Ltd*], B. F. 408677, 159. (Voir aussi CHLORURE.)

Benzaldéhyde. Procédé pour produire la *m*-nitro-BENZALDÉHYDE à côté de l'o-amino-benzaldéhyde [*F. Bayer*], B. F. 408184, 189.

Bioxyde. Procédé pour extraire du peroxyde d'azote pur des mélanges de BIOXYDE d'azote et d'air obtenu électriquement [*Elektro-Chemische Werke*], B. F. 411693, 300.

Blanc. Procédé pour la fabrication du BLANC de céruse [*J.-A. Erbslow et G. Condron*], B. F. 403222, 30. — Procédé de fabrication de BLANC de zinc [*E. Leriche*], B. F. 404840, 62. — Procédé de fabrication de BLANC de zinc [*C. Krüsemann et F. Pool*], B. F. 411672, 302.

Blanchiment. Perfectionnements apportés au BLANCHIMENT du coton et autres fibres végétales, soit à l'état brut, soit sous forme de filés ou de tissus [*F. Hardman et F. Edmondson*], B. F. 404497, 31. — Procédé perfectionné pour le BLANCHIMENT des tissus, fils et autres matières [*A. Margolin*], B. F. 403245, 93. — Procédé pour le BLANCHIMENT des toiles écrues, fils et fibres textiles [*H. Corminboeuf*], B. F. 412520, 304. — Procédé pour le BLANCHIMENT rapide des toiles et fils et des fibres textiles en général [*A. Delbecque*], B. F. 412010, 301. — Appareil à BLANCHIR le fil, les bobines, pelotes, écheveaux et similaires [*E. Herzog*], B. F. 415157, 332. — Appareil à BLANCHIR la laine peignée en bobines [*F. Masurel*], B. F. 415509, 332. — Procédé de BLANCHIMENT au moyen de l'oxygène de l'air [*R. Muller*], B. F. 414821, 332.

Bleus. Procédé et appareil pour la fabrication des BLEUS D'OUTREMER [*J. Luciani*], B. F. 403247, 92. — Procédé et dispositif spécial pour la fabrication du BLEU D'AZURAGE, [*E. Paris et F. Mayer*], B. F. 406317, 92.

Bobinage. Mode de BOBINAGE du fil pour la teinture [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*], B. F. 408480, 221.

Bobines. Machine à traiter chimiquement toutes espèces de textiles sur BOBINES [*T. Robatel, J. Baffaud et Cie*], B. F. 403148/11767, 221. — Machine à laver, humecter ou colorer des objets cylindriques, particulièrement des BOBINES de filés [*E. Herzog*], B. F. 414385, 368.

Bois. Procédé pour teindre le BOIS et la pierre [*C.-J. Faller*], B. F. 405234, 94. — Enduit pour protéger le métal et le BOIS contre la corrosion ou la destruction [*W. Christian*], B. F. 408792, 127.

Bore di-o-oxybenzoate. Procédé pour la production de BORE DI-O-OXYBENZOATE de zinc [*A. Foelsing*], B. F. 411614, 301.

Broderies. Procédé pour la production de BRODERIES dites chimiques [*L. Cassella et Cie*], B. F. 399529, 160.

Brun d'oxydation. Production d'un BRUN D'OXYDATION [*Badische*], B. F. 357472/10906, 30.

Bruyères. Matières colorantes obtenues par le traitement des BRUYÈRES [*X.-F. Debedal*], B. F. 410559, 272; B. F. 410559/11977, 272.

Calandre. CALANDRE avec cylindres chauffés [*H. Buerhop*], B. F. 404876, 96.

Calcium-cyanamide. Procédé pour la transformation de la CALCIUM-CYANAMIDE en un produit ne dégageant pas de poussières, non caustique et pouvant être utilisé aussi comme engrais à fruits [*O.-F. Carlson*], B. F. 404155, 29. — Nouveaux pigments à base de calcium CYANAMIDE ou autres sels de cyanamide [*R. Fulloni*], B. F. 415543, 330.

Camphène. Procédé pour la préparation du CAMPHÈNE [*Terpinwerk*], B. F. 412282, 301. — Transformation catalytique du pinène en CAMPHÈNE [*British and Continental camphor Co Lted*], B. F. 412668, 301.

Camphre. Procédé de préparation des éthers de bornyle, d'isobornyle, de terpényle et de fenchyle par l'action des acides propionique ou butyrique sur les terpènes ou des corps en renfermant [*Sté le Camphre*], B. F. 408106, 189. — Procédé pour la préparation du bornylène du pinène droit [*Iwan Lawentievitch Kondakow*], B. F. 397161/11346, 301. — Procédé pour la fabrication du CAMPHRE en partant des borneols *Chem. Fab. auf Act. v. E. Schering*], B. F. 398361, 301. — Procédé de fabrication du CAMPHRE sous forme facilement dosable et comprimable [*Chemische Fabrik auf Actien vorm Schering*], B. F. 398381, 301.

Cannettes. Procédé de teinture de fils en CANNETTES ou en pelotes [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*], B. F. 408424, 221. — Tube à CANNETTES, pour la teinture des fils en cannettes ou en pelotes [*F.-H. Daniell*], B. F. 408400, 221. — (Voir aussi *Teinture, Bobines, Fils.*)

Carbone (Voir OXYDE).

Carbonates d'alcalis. Procédé pour la fabrication de CARBONATES D'ALCALIS [*J. Riedel Akt. Ges.*], B. F. 409513, 188.

Carbonique. Procédé de fabrication de l'acide CARBONIQUE [*L.-J.-B. Déonne*], B. F. 413777, 301. — Procédé ayant pour but l'obtention d'acide CARBONIQUE pur au moyen des eaux d'épuration provenant de la fabrication du gaz d'éclairage et des fours à coke [*A. Fillunger*], B. F. 412975, 301.

Carbures. Perfectionnements au procédé de traitement du CARBURE DE CALCIUM pour obtenir ce produit sous forme de briquettes ou blocs [*C. Wakefields*], B. F. 407988, 127. — Procédé de production de CARBURES d'hydrogène aliphatiques à d'une double liaison [*F. Bayer*], B. F. 414382, 301.

Caséine. Procédé pour préparer un produit plastique à base de CASÉINE [*François Lebreil et Raoul Desgeorge*], B. F. 408592, 301.

Celluloïd. Produit plastique et son procédé de fabrication [*Senshiro Morimura*], B. F. 409661, 301. — Procédé de fabrication de matières plastiques analogues au CELLULOID [*Pierre Breleau et Henri Leroux*], B. F. 409557, 301. — Matière plus ou moins plastique ou solide particulièrement utilisable comme isolant électrique [*Raymond Damoulin*], B. F. 409846, 301. — Procédé pour la préparation d'un succédané du CELLULOID à l'aide de mélanges albumino-mucilagineux [*Hermann Heydenhauss, Alexander Barhegyi et Karl Glaser*], B. F. 406139, 301. — Procédé pour la fabrication de produits semblables au CELLULOID [*Chemische Fab. Elektron*], B. F. 404886, 301. — Procédé de fabrication d'une matière élastique [*Ed.-G. Punlschart et H. Aschedi*], B. F. 405711, 302.

Cellulose. Nouveau système de fabrication de CELLULOSE au moyen de la paille et autres matières végétales [*A. Deiss et C.-J. Fournier*], B. F. 403518, 30. — Procédé de préparation de solutions de CELLULOSE au moyen d'oxychloride de cuivre, en présence de l'ammoniaque [*R. Pawlikowski*], B. F. 403488, 31. — Mode de traitement et emploi de matières CELLULOSIQUES, déchets de diverses industries [*R.-Lhuilier et L. Maurice*], B. F. 405684, 63, 190. — Procédé de traitement d'un mélange de matière ligneuse et de matière résineuse et de CELLULOSE libre [*W.-J. Hergh*], B. F. 406514, 92. — Procédé pour précipiter les substances organiques dans les lessives noires provenant de la préparation de la CELLULOSE mercerisée [*V.-A. Langlet*], B. F. 406744, 92. — Procédé de fabrication de formiate de CELLULOSE [*Nitrilfabrik A. G.*], B. F. 405203, 92. — Procédé pour la préparation de solutions visqueuses de CELLULOSE [*Rheinische Kunstseide Fab. A. G.*], B. F. 405571, 93. — Nouveau système de fabrication de CELLULOSE au moyen de la paille et autres matières végétales [*A. Deiss et L.-L. Fournier*], B. F. 404518/11466, 127. — Dispositif pourvoyeur de papier pour appareils de nitrification pour la fabrication de nitroCELLULOSE [*Selwi, et Lange*], B. F. 409220, 189. — Procédé pour la production de nouveaux dérivés acétylés de la CELLULOSE par transformation directe de la cellulose naturelle [*A. Pauthonier*], B. F. 409465, 221. — CELLULOSE hydratée purifiée et ses moyens de fabrication [*A. Pellerin*], B. F. 410776, 272. — Procédé pour la fabrication de combinaisons formées de la CELLULOSE *Leonhard Lederer*], B. F. 402072, 302. — Procédé pour la fabrication des dérivés de la CELLULOSE [*C.-H. Dreyfus*], B. F. 413671, 302. — Procédé de fabrication de solutions de CELLULOSE acétylé et de masses pareilles au celluloïd hors de ces solutions [*A. Eichengrün*] B. F. 412797, 302. — Procédé de fabrication au moyen de lessives de sulfite et de CELLULOSE, d'un extrait de tannin solide ou liquide facilement soluble dans l'eau et possédant des propriétés tannantes déterminées [*M. Honig*], B. F. 413849, 302. — Procédé de préparation de couches brillantes, mates ou décorées en CELLULOSES ACÉTYLÉES [*A. Eichengrün*], B. F. 413901, 303.

Céruse. Procédé de fabrication de CÉRUSE [*L. Falk*], B. F. 411020, 244. — Procédé de fabrication d'oxydes de plomb ou de CÉRUSE [*J.-W. Bailey*], B. F. 413507, 302. — Machines pour la fabrication d'oxydes de plomb et de CÉRUSE [*J.-W. Bailey*], B. F. 413508, 302. — Procédé de fabrication d'une matière blanche et inoffensive destinée à remplacer la CÉRUSE [*G. de Velna et C. Folic-Desjardins Decool*], B. F. 413275, 302. (Voir aussi BLANC.)

Cétone-alcools. Procédé pour la production de CÉTONE-

ALCOOLS (de méthylène-cétones et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 409463, 189.

Chambres. Procédé de distillation directe, en gaz nitreux, des CHAMBRES de plomb servant à la fabrication de l'acide sulfurique [*C.-N. Pozza*], B. F. 2.

Chapeaux. Procédé de l'imperméabilisation des CHAPEAUX souples en feutre de poil ou de laine ainsi que des étoffes [*A. Coudère*], B. F. 4[illegible]362, 272.

Chaux. Extracteur delayeur de lait de CHAUX [*P. Mortgal*], B. F. 408852 12155, 300.

Cheveux (Voir FOURRURES).

Chlorhydrate d'ammoniaque. Procédé de fabrication du CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE en utilisant le bisulfate de soude ou de potasse [*A. Nouvelle*], B. F. 408814, 159.

Chlorotoluidine-sulfonique. Nouvel acide CHLOROTOLUIDINE-SULFONIQUE et colorants qui en dérivent et procédé pour leur obtention [*Badische*], B. F. 398602 12238, 302.

Chlorure. Procédé de traitement et d'empaquetage du CHLORURE DE MAGNÉSIE en vue de son emploi dans les piles et pour d'autres usages [*Aubert frères*], B. F. 403811, 30. — Perfectionnement dans la décomposition électrolytique du CHLORURE DE SODIUM et d'autres chlorures pour la fabrication de la soude caustique et d'autres produits commerciaux [*R.-J. Lévy*], B. F. 400350, 91. — Procédé de fabrication du CHLORURE DE BARYUM et du carbonate de baryte [*A. Caffin*], B. F. 398880 11456, 127. — Perfectionnement à la fabrication du CHLORURE CUIVREUX [*Sté Etab. Eycken et Leroy*], B. F. 410137, 189. — Procédé de transformation du CHLORURE DE BARYUM et du chlorure de strontium en chlore et les hydroxydes correspondants [*A. Clemm*], B. F. 413553, 304. — Procédé de préparation de l'OXY-CHLORURE CUIVREUX en poudre destiné au traitement des maladies cryptogamiques des végétaux [*A. Cousin et A. Buisine*], B. F. 414344, 329. — Perfectionnement dans la fabrication de CHLORURE D'AMMONIUM d'après le sulfate d'ammonium et le sel ordinaire [*A. Freeth et E. Cocksedg*], B. F. 414682, 329.

Collodales. Procédé pour préparer des substances COLLODALES à l'état liquide ou à l'état gélatineux [*T. Svedberg*], B. F. 404592, 30.

Colorants soufrés COLORANT soufré et son procédé de préparation [*F. Bayer*], B. F. 404719, 93. — Procédé de préparation de matières COLORANTES SULFURÉES pour la teinture en cuve [*Kalle*], B. F. 407224, 128. — Procédé de production de nouveaux COLORANTS SULFURÉS [*Act. Gesell. für Anil. Fabr.*], B. F. 411360, 245. — Procédé de fabrication de dérivés leuco de matières COLORANTES SOUFRÉES [*Meister*], B. F. 410732, 245. — Procédés pour la production de colorants teignant la fibre végétale [*L. Cassella*], B. F. 412012, 272, 303. — Procédé pour la production de COLORANTS SOUFRÉS brunis [*Chem. Fab. Griesheim Elektron*], B. F. 414062, 302. — Procédé pour la préparation de COLORANTS SULFINÉS noirs [*L. Cassella*], B. F. 413755, 332. — Procédé pour la production de nouveaux bleus de cuve de la série des COLORANTS SULFINÉS [*L. Cassella*], B. F. 413766, 332.

Composes gazeux. Procédé de fabrication de COMPOSÉS GAZEUX [*A. Vergé*], B. F. 409194, 188.

Composes nitreux. Procédé de fabrication de COMPOSÉS NITREUX [*K. Söderman*], B. F. 413117, 300; B. F. 413117 12327, 300.

Couleur. Procédé de fabrication d'une COULEUR à l'huile à base de magnésium [*J. Meurant*], B. F. 406027, 128. — Nouvelle COULEUR rouge pour la peinture sur toile ou autres peintures artistiques [*E. Morin et J. Janet*], B. F. 412265, 302.

Courroies. Perfectionnements aux COURROIES, manches et tuyaux en toile et autres articles analogues [*Duryea Manufacturing Cy*], B. F. 406662, 96. — Procédé de fabrication d'éléments de transmission (COURROIES, cordes, sangles, etc. [*A. Herz oy*], B. F. 410758, 245.

Cuirs. Machine pour apprêter et teindre les CUIRS et peaux [*Farbleder-Werke S. Max et Söhne*], B. F. 404079, 94. — Procédé de teinture du CUIR [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*], B. F. 410551, 304.

Cuivre (Voir CHLORURE, OXYDE, SULFATE).

Cyanhydrique. Procédé pour la fabrication de CYANHYDRIQUE et de cyanures en général [*C. Beindl*], B. F. 412541, 301.

Cyanogène. Procédé pour l'utilisation des produits de décomposition de certains composés du CYANOGÈNE [*E. Collet et M. Echardt*], B. F. 412708, 301.

Debouillissage. Procédé pour le DÉBOUILLISSAGE de fibres végétales teintes au moyen de colorants pour cuve [*Meister*], B. F. 407787, 304.

Depotassage. Procédé de DÉPOTASSAGE par les fluo-sels insolubles [*L. Rivière*], B. F. 413677, 329.

Desinfectants. Procédé pour la fabrication de DÉSINFECTANTS [*Hoffmann. Laroche et Cie*], B. F. 406653, 91.

Diarylamines. Procédé de production de dérivés « thio » des DIARYLAMINES ou de leurs dérivés [*Act. Ges. für Anilin Fabrik*], B. F. 410382, 221.

Dimethanal-disulfate cuivrique. Procédé et appareil pour la préparation du DIMÉTHANAL-DISULFATE cuivrique [*F. Malvezin*], B. F. 412954, 301.

Diphenylène dioxyde. Procédé de production de DIPHÉNYLÈNE DIOXYDE [*F. Bayer*], B. F. 415774, 330.

Diphenylnaphtylmethane. Colorants au chrome de la série du DIPHENYLNAPHTYLMÉTHANE [*Bayer*], B. F. 404800, 93.

Dolomie. Procédé de traitement de la DOLOMIE [*J. Gathy*], B. F. 411396, 300.

Doubles teintes. Procédé pour la production de DOUBLES TEINTES sur tissus mixtes [*L. Cassella*], B. F. 409052, 304.

Eau oxygenee. Procédé continu pour la préparation de l'EAU OXYGÉNÉE [*A. de Hemptinne*], B. F. 415361, 329.

Echeveaux. Dispositif pour redresser les ÉCHEVEAUX [*Farberei und Apprelur Ges. v. A. Clavel et F. Lindenmeyer*], B. F. 411295, 368 (Voir aussi BLANCHIMENT, TEINTURE).

Emulsion. ÉMULSION à durcissement rapide et appareil pour produire des écritures et des dessins en reliefs [*J. Gebauer*], B. F. 403264, 403264/111164, 93.

Encolleuse. ENCOLLEUSE circulaire [*G. Masurel*], B. F. 405701 11392, 96.

Encres. Perfectionnements dans la fabrication des ENCRES d'imprimerie et lithographiques [*R.-C. Child et J. Johnston*], B. F. 414129, 303.

Encres grasses. Procédé et appareil pour la récupération des éléments constitutifs des ENCRES GRASSES [*M.-S. Hopkins et C.-R. Barnett*], B. F. 404456, 30. — ENCRES pour miméographes [*R. Hochstetter*], B. F. 405048, 93. — Procédé de fabrication d'une ENCRE sèchant immédiatement après l'écriture [*A. Hüler*], B. F. 410635, 244.

Enduits. Composition pour ENDUITS et revêtements [*L. Surmont et J. Moatiocol*], B. F. 404609, 30. — ENDUIT nacré et son procédé de fabrication [*J.-B. Paisseau-Feil*], B. F. 407092, 222

Estampage. Procédé et dispositif pour exécuter au moyen de rouleaux, l'ESTAMPAGE à chaud et profond en or, couleurs métalliques et autres [*F.-G. Wickel*], B. F. 415586, 333.

Etain. Procédé de fabrication de l'ÉTAIN en poudre et des oxydes d'étain [*H. Gouthiere et Cie*], B. F. 409485, 188.

Ether. Appareil continu pour la production de l'ÉTHER [*D. Anaaralone*], B. F. 408089, 127.

Etoffes. Machine pour plier, mesurer et couper les ÉTOFFES en bandes [*Act. Ges., A.-B. Heine*], B. F. 403630, 31. — Machine à mesurer et à couper les ÉTOFFES en pièces [*C.-H. Lunt*], B. F. 409463, 222.

Extraits. Procédé pour la fabrication d'EXTRAITS TANNIQUES [*Nitritfabrik Act. Ges.*], B. F. 403110, 91. — Procédé pour la décoloration d'EXTRAITS TANNANTS [*Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie et H. Arnoldi*], B. F. 406362, 189. — Procédé et appareils pour la fabrication d'EXTRAITS secs de plantes, feuilles, fleurs, racines et en général de toutes matières végétales et animales [*L. Bourdet*], B. F. 410965, 245. — Procédé pour la fabrication d'EXTRAITS secs sous forme poreuse, facile à dissoudre et se resolvant facilement en poussière [*J.-F.-P. Kestner*], B. F. 409053, 300. (Voir aussi QUEBRACHO, TANNIN).

Fer. Procédé pour protéger le FER et son équivalent contre les influences atmosphériques [*E. Wasserfuhr*], B. F. 404847, 62. — Procédé pour peindre le FER et l'acier [*H. de Seldeneck*], B. F. 407179, 128. — Procédé pour le traitement des lessives de décapage de FER [*L. Hirl*], B. F. 413067, 300.

Feutres. FEUTRES de laine industriels quinonisés ou tannés [*J. Binel*], B. F. 407358, 160.

Fils brillants FILS BRILLANTS à éclat métallique [*F. Bayer*], B. F. 408370, 222. — Procédé pour donner du lustre aux FILÉS et autres substances analogues [*A.-J. Palmer*], B. F. 408303, 222. — Procédé perfectionné pour le traitement des FILS de cotou ou autres substances analogues et des produits fabriqués avec ces fils [*M. Maraï*], B. F. 411701, 304. — FILS BRILLANTS à éclat métallique [*Bayer*], B. F. 408370 12469, 368. (Voir aussi APPRÊT, BLANCHIMENT, TEINTURE, VERNIS).

Flambage. Procédé et dispositif pour le FLAMBAGE des fils de coton [*Wagner Söhn*], B. F. 413483, 304.

Formaldehyde. Produit insoluble resultant de la condensation des phénols et de la FORMALDÉHYDE [*L.-H. Baekeland*], B. F. 386627 11628, 159 (Voir aussi ALDÉHYDE).

Fourrures. Procédé et composition pour la teinture des cheveux et des fourrures [*Act. ges.*], B. F. 413877., 368.

Fours à pyrites. Procédé pour éviter les irrégularités, les corrosions et engorgements resultant de la teneur en fluor des gaz des FOURS A PYRITES dans le fonctionnement des tours et des chambres employes dans la fabrication de l'acide sulfurique [*H. Klencke*], B. F. 408417, 159.

Gallocyanines. Production de nouvelles couleurs de la serie des GALLOCYANINES [*F. Bayer*], B. F. 396564 11053, 31. — Procédé de production de couleurs de la série des GALLOCYANINES [*F. Bayer*], B. F. 405539, 93. — Procédé de production de couleurs bleues nouvelles et les produits qui en resultent [*F. Bayer*], B. F. 409911, 190. — Procédé de production de

nouveaux dérivés des GALLOCYANINES [*Durand et Huguenin*], B. F. 409302, 191. — Procédé pour la fabrication de matières colorantes de la série des GALLOCYANINES et de leurs dérivés leuconiques [*Geigy*], B. F. 414305, 332.

Gaufrage. Procédé pour conserver aux tissus leur glacé et le brillant dû au GAUFRAGE [*A. Bernhardt*], B. F. 406533, 96.

Gaz d'éclairage. Procédé pour la revivification, en vase clos, par l'ozone, des matières d'épuration du GAZ D'ÉCLAIRAGE [*Sté d'éclairage, chauffage et force motrice*], B. F. 404995, 63. — Procédé pour la préparation de GAZ NITREUX concentrés au moyen d'acide nitrique hydraté [*Salpetersaüre Industrie Ges., g. m. b. h.*], B. F. 407133, 127. — Procédé de traitement des matières résiduaires de l'épuration du GAZ d'éclairage [*H. Simonnl*], B. F. 412305, 300. — Procédé d'absorption des GAZ NITREUX [*Badische*], B. F. 412788, 300. — Procédé et appareil pour la production d'ammoniaque récupérable dans la fabrication de GAZ de gazogène [*J. Moore, J. Cuningham et J.-W.-B. Stokes*], B. F. 413651, 300.

Glycérine. Procédé pour décolorer la GLYCÉRINE [*Badische*], B. F. 411325, 271.

Grillage. Purification des gaz de GRILLAGE [*Badische*], B. F. 414387, 300.

Guanidine. Procédé pour la fabrication de composés de GUANIDINE [*Stockholms superfosfat Fabriks a. b.*], B. F. 412219, 301.

Hydrates de carbone. Procédé de transformation des HYDRATES DE CARBONE en hydrocarbures [*A. Heinemann*], B. F. 407204, 127.

Hydrate de chaux. Appareil pour la production de l'HYDRATE DE CHAUX [*C. Kritzer*], B. F. 406142, 91.

Hydrocarbures chlorés. Dissolvants alcalins entièrement solubles dans l'eau, à base d'HYDROCARBURES CHLORÉS de la série de l'éthane et de l'éthylène et leur procédé de fabrication [*Nanton frères, de Marsal et F. Tesse*], B. F. 413572, 329.

Hydrogène. Procédé de fabrication de l'HYDROGÈNE [*Internationale Wasserstoff Act. Gesel.*], B. F. 405200, 62. — Procédé de préparation de l'HYDROGÈNE [*Consortium für elektrochemische Industrie g. m. b. h.*], B. F. 406930, 127.

Hydrosulfites. Production d'HYDROSULFITES secs parfaitement stables [*Badische*], B. F. 341718/10244, 271. — Production d'un sel double d'HYDROSULFITE de zinc et de sulfite de soude [*F. Bayer*], B. F. 413231, 300. — Procédé de préparation d'HYDROSULFITES exempts d'eau [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 414531, 367 (Voir aussi ALDÉHYDE).

Ignifuge. Nouveau produitindustriel IGNIFUGE [*J. Fernandes d'Arunjo*], B. F. 403715, 30. — Procédé de fabrication de matières colorantes formant cuve [*Meister*], B. F. 404266, 31.

Iminopyrimidines. Procédé de préparation d'acétyl dérivés d'IMINOPYRIMIDINES athylées [*Chem. Fab. auf Actien K. Schering*], B. F. 409223, 189. — Transformation des acétyl dérivés des IMINOPYRIMIDINES alhylées en acides alhylbirbituriques correspondants [*Chem. Fab. auf Actien V. Schering*], B. F. 409224, 189.

Imperméable. Dispositif pour nettoyer la garniture de tissu IMPERMÉABLE des machines à imprimer sur étoffe [*A. Muller-Fichter*], B. F. 402446, 94. — Procédé pour coller ensemble des lés de matières fibreuses et pour recouvrir des matières libreuses de couches IMPERMÉABLES [*O. Wanrinoki*], B. F. 406431, 96. — Perfectionnements dans la fabrication d'une matière fibreuse IMPERMÉABLE à l'eau [*A.-O. Tate*], B. F. 406782, 96. — Produit antiseptique et hydrofuge servant à IMPERMÉABILISER le papier, le carton, les étoffes et autres matières analogues [*C.-H. Courmont*], B. F. 410230, 272. — IMPERMÉABILISATION des fils et tissus [*E.-V. Dickson*], B. F. 410749, 272. — Procédé d'IMPERMÉABILISATION des étoffes pour ballons et vêtements [*F. Morel*], B. F. 414304, 333.

Impression. Procédé de teinture et d'IMPRESSION et procédé de production d'une série de nouveaux dérivés de l'anthracène et des produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 404190, 30. — Cylindre d'IMPRESSION en pierre artificielle applicable aux machines pour l'impression des tentures, de la toile cirée et du linoléum [*C. Jack*], B. F. 395842/11024, 31. — Procédé et dispositif pour l'IMPRESSION et la teinture des matières textiles [*F. Ashton*], B. F. 402105, 94. — Procédé d'IMPRESSION sur étoffes [*Mills*], B. F. 403956, 94. — Procédé pour l'imitation de modèles en relief par l'IMPRESSION en couleurs au moyen de fibres pulvérisées [*F. Krokert*], B. F. 404172, 94. — Procédé d'IMPRESSION sur étoffes au moyen de patrons imperméables transparents [*E. Jäckel*], B. F. 406232, 94. — Dispositif pour faire les IMPRESSIONS à intervalles réguliers, sur le papier, la toile et tous autres produits analogues [*C. Marazzi et A. Thibault*], B. F. 406886, 128. — Rouleau d'IMPRESSION [*S. Torii*], B. F. 407725, 128. — Machine à IMPRIMER les tissus [*D. Tarpenl et M. Garaude*], B. F. 405256/11796, 222. — Procédé de bouchage des gravures de rouleaux d'impression [*J.-A. Dejey*], B. F. 408616, 222. — Machine à IMPRIMER les côtes en relief d'un tissu [*E. Bontemps*], B. F. 408523, 222. — Perfectionnemeot dans les cylindres d'IMPRESSION en couleur [*J. Wiedmer*], B. F. 410458, 246. — Procédé pour la production de nouveaux effets d'IMPRESSION sur tissus [*L. Cassella*], B. F. 410977, 246. — Procédé de teinture et d'impression [*F. Bayer*], B. F. 409748, 304. — Procédé pour l'obtention par IMPRESSION d'effets de damas et autres effets analogues sur tissu [*A. Oppenheim*], B. F. 409324, 304.

Indigo. Procédé de fabrication d'INDIGO tétrabromé [*Meister*], B. F. 404430, 31. — Production de dérivés chlorés stables de l'INDIGO [*Industrie chimique*], B. F. 386841/10917, 92. — Préparation à base des leuco-dérivés de colorants INDIGOTIQUES [*Badische*], B. F. 396794/11292, 93. — Procédé de préparation de nouvelles combinaisons susceptibles d'être transformées en matières colorantes [*Kalle*], B. F., 407226, 128. — Procédé de bromuration des matières colorantes de la série thio-INDIGO [*Kalle*], B. F. 407228, 128. — Nouveaux colorants teignant en cuve et le procédé pour leur production [*F. Bayer*], B. F., 407507, 160. — Procédé de réduction de l'INDIGO et de ses congénères [*Badische*], B. F. 348360/11640, 189. — Procédé de production de nouvelles matières colorantes teignant sur mordant et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 410116, 189. — Procédé de fabrication de matières colorantes formant cuve [*Meister*], B. F. 390484/11776, 190. — Dérivés halogénés de l'INDIGO [*Badische*], B. F. 409618, 190. — Procédé de fabrication d'INDIGO hexabromé bleu verdâtre [*Meister*], B. F. 409038, p. 190. — Procédé pour la préparation de sulfures d'INDIGO halogéné [*L. Cassella*], B. F. 409037, 190. — Procédé de fabrication d'INDIGO pentabromé [*Meister*], B. F. 392638/11699, 190. — Procédé pour la fabrication de matières destinées à la teinture en cuve [*Kalle*], B. F. 413799, 303. — Dérivés halogénés de l'INDIGO [*Badische*], B. F. 409618/12166, 303. — Procédé de production de dérivés halogénés de la série INDIGOTIQUE [*Badische*], B. F. 412642, 303. — Procédé pour la production de couleurs teignant sur cuve et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 412038, 303. — Procédé pour la production de colorants teignant la fibre végétale [*L. Cassella*], B. F. 419012, 303. — Procédé pour la production de colorants teignant sur cuve et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 412900, 303. — Production de colorants rouges teignant sur cuve [*Badische*], B. F. 365920/12408, 331. — Production de colorants halogénés teignant en cuve à la manière de l'INDIGO [*Ind. Chim.*], B. F. 372627/12377, 332. — Production de colorant brun de la série de l'INDIGO [*Sté industrielle chimique*], B. F. 414046, 332. — Procédé de fabrication de la dihronisatine [*Kalle et Cie*], B. F. 414820, 331. — Production de nouveaux colorants teignant en cuve [*Sté pour l'industrie chimique*], B. F. 414043, 332. — Procédé de fabrication de nouvelles matières colorantes formant cuve [*Meister*], B. F. 416414, 368. — Production de colorants halogénes teignant en cuve à la manière de l'INDIGO [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 392627, 368.

Indol. Procédé pour extraire l'INDOL des produits tels que les huiles s'obtenant par distillation du goudron de houille [*Gesel. für Teerverwertung*], B. F. 415156, 329.

Laineuses. Système de coussinet pour les cylindres laineurs des LAINEUSES à tambour [*J. Ermbler et C. Roesch et Cie*], B. F. 408620/11830, 222. — Perfectionnements aux machines à LAINER [*J. Verrière*], B. F. 408824, 222. — Système de coussinet pour les cylindres laineurs des LAINEUSES à tambour [*J. Ermbler et C. Roesch et Cie*], B. F. 408620, 222. — Teinture de la LAINE [*Farb .v. Meister, Lucius und Brüning*], 335.

Lampes à incandescence. Procédé de préparation de composés organo-métalliques plus particulièrement destinés à la fabrication de filaments pour LAMPES A INCANDESCENCE [*Compagnie française pour l'exploitation des procédés Thomson-Houston*], B. F. 410562, 221. — Procédé de fabrication de composés organo-métalliques plus particulièrement destinés à la fabrication de filaments pour LAMPES à incandescence [*Compagnie Thomson-Houston*], B. F. 510592/11993, 246.

Laques colorées. Produit de condensation convenant à la production de LAQUES COLORÉES [*Badische*], B. F. 396917/11312, 92. — Procédé de fabrication de LAQUES, vernis et autres substances servant à la peinture et contenant de la nitro-cellulose [*G. Buchstab*], B. F. 407862, 127. — Procédé et dispositifs pour le traitement de la laque et produit spécial pouvant être obtenu suivant ledit procédé [*W.-A. Freymuth*], B. F. 409794, 191. — Nouveau colorant monoazoïque rouge, son procédé de fabrication et les LAQUES qui en dérivent [*Act. Ges. f. Anilin Fabrik.*], B. F. 410430, 244. — Procédé pour la préparation de LAQUES [*F. Bayer*], B. F. 411938, 271. — Production de LAQUES rouges [*Badische*], B. F. 297330/12403, 331.

Lavage. Rouleau de pression entraîné par contact par un autre rouleau commandeur jouant le rôle de comprimeur, satineur ou d'exprimeur de liquide dans le LAVAGE des laines brutes, les lisseuses, etc. [*J. Florin*], B. F. 409720, 221.

Liège. Nouveau procédé d'application du LIÈGE en poudre impalpable aux étoffes et tissus imperméables [*A. Lavergne*], B. F. 400614/11940, 246.

Lincrusta. Procédé et dispositifs pour la fabrication de la LINCRUSTA [*R. Hol Koll*], B. F. 414213, 304.

Linoléum. Procédé de fabrication du LINOLÉUM [*P. Blaubach*], B. F. 403942, 31. — Machine pour la fabrication du LINOLÉUM incruste [*J. Wright*], B. F. 408017, 160. — Procédé et dispositif pour la fabrication, au moyen de matières fibreuses, d'une masse pareille au LINOLÉUM [*N. Reif*], B. F. 393858/11814, 222. — Procédé de fabrication de LINOLÉUM incrusté [*H. Scott*], B. F. 414760, 333. — Machine pour la fabrication de LINOLÉUM incrusté [*H. Scott*], B. F. 414761, 333.

Litharge (Voy. OXYDE).

Lithium. Procédé de fabrication d'un tricitrate de LITHIUM d'une pureté chimique absolue [*J. Szirmay et V. Arany*], B. F. 413161, 301.

Lithopone. Procédé pour la production du LITHOPONE insensible à la lumière [*Gademann et Cie*], B. F. 407642, 127.

Magnésie. Emploi du MAGNÉSIUM pour la préparation chimique des hydrures métalliques en général et de l'hydrure de plomb en particulier [*M.-J. Bouffort*], B. F. 401473/11493, 127, 128. (Voy. CHLORURE.) — Procédé de préparation de MAGNÉSITE sans forme de pâte ou de poudre impalpable et de magnésite calcinée préparée au moyen de celle-ci [*J. Leese*], B. F. 409809, 188. — Procédé d'extraction de la MAGNÉSIE hors des roches magnésiques [*G. Moressée*], B. F. 413793, 300.

Matériaux. Procédé de revêtement de MATÉRIAUX [*J.-M. Talmadge*], B. F. 406666, 96.

Mercerisation. Machine-revolver pour la MERCERISATION du fil [*J. Kleinewefers Sohne*], B. F. 403724, 94. — Procédé pour donner le craquant de la soie aux étoffes de coton MERCERISÉ après teinture aux colorants soufrés [*Chem. Fab. Griesheim Elektron*], B. F. 410937, 272. (Voy. aussi FILS BRILLANTS.)

Mercure. Procédé de production de nouvelles combinaisons de substitution MERCURIQUE [*F. Bayer*], 30. — Procédé de production de nouvelles combinaisons de MERCURE [*F. Bayer*], B. F. 414563, 329.

Métaphosphorique. Procédé de préparation de l'acide MÉTAPHOSPHORIQUE mono-basique ou de ses sels [*Muhlwerk Friedrichsthal*], B. F. 403713, 30.

Métaux. Procédé pour colorer des MÉTAUX en noir [*Fab. Chem. gravüren Luppe und Heilbronner*], B. F. 403969, 29.

Minium. Perfectionnements apportés à la fabrication du MINIUM [*W. Eckford et Walkers Parker et Cie*], B. F. 409880, 188 (Voir aussi OXYDE DE PLOMB).

Naphtylène-diamine. Procédé de production de l'acide 1-8-NAPHTYLÈNE-DIAMINE-4-sulfo [*F. Bayer*], B. F. 407602, 127.

Nitrations. Procédé pour dénitrer et réobtenir des mélanges acides susceptibles de servir pour NITRATIONS [*V. Vender*], B. F. 405819, 63.

Nitreux Voir COMPOSÉS, OXYDES).

Nitrique. Procédé de fabrication d'un mélange composé d'acide nitrosylsulfurique et d'acide nitrique destiné à remplacer l'acide NITRIQUE dans la fabrication de l'acide sulfurique par la méthode des chambres de plomb [*Le Nitrogène*], B. F. 404071, 29. — Procédé de préparation d'acide NITRIQUE à environ 65 p. 100, par absorption, au moyen de l'eau, des oxydes d'azote dilués dans un gaz contenant de l'oxygène [*Le Nitrogène*], B. F. 404720, 62. — Procédé de fabrication de l'acide NITRIQUE en marche continue [*Badische*], B. F. 406969, 127.

Nitrites. Conversion de NITRITES en nitrates [*Badische*], B. F. 411674, 300.

Noir de fumée. Procédé de fabrication du NOIR DE FUMÉE [*Carbonium Gesell.*], B. F. 403995, 29.

Outremer. Procédé pour cuire l'OUTREMER dans des cornues fermées par des couvercles [*R. Rehhop*], B. F. 410055, 189. — Perfectionnement à la fabrication des bleus d'OUTREMER [*F. Bellel*], B. F. 407089, 189.

Oxalates. Procédé pour la production d'OXALATES par chauffage de formiates [*Sté pour l'industrie chimique*], B. F. 413947, 301.

Oxalique. Procédé pour la fabrication de l'éther composé du *m*-crésol et de l'acide ortho-OXALIQUE constituant un désinfectant solide [*Rülgerswerke Act. G.*], B. F. 403863, 30. — Procédé de fabrication de l'acide OXALIQUE et d'autres produits oxygénés du carbone, par l'emploi de vapeur surchauffée sous pression [*A. Deis et C.-J. Fournier*], B. F. 406722, 91.

Oxazines. Procédé de production d'un nouveau colorant de la série des OXAZINES et de son dérivé leuconique [*F. Bayer*], B. F. 36983/11968, 245. — Procédé de production d'un nouveau colorant de la série des OXAZINES et de son dérivé leuconique [*F. Bayer*], B. F. 369835/12053, 272. — Procédé de production d'un composé leuconique de la série des OXAZINES et le produit qui en résulte [*F. Bayer*], B. F. 413349, 302.

Oxydes. Perfectionnement aux appareils servant à la fabrication des OXYDES D'AZOTE au moyen de l'arc électrique jaillissant dans un mélange gazeux d'azote et d'oxygène [*Le Nitrogène*], B. F. 404250, 30. — Procédé de production d'OXYDE DE ZINC [*Société de Monteponi*], B. F. 463681, 30. — Procédé de préparation d'OXYDES NITREUX au moyen de l'azote de l'air par combustion de combustibles renfermant du chrome [*O. Bender*], B. F. 405463, 63. — Nouveaux procédés et nouveaux modes opératoires pour l'obtention de solutions ou pseudo-solutions d'OXYDE DE FER et autres substances considérées ordinairement comme insolubles, ces solutions ou pseudo-solutions étant applicables à la teinture et aux autres usages [*L. Cartwright*], B. F. 405068, 94. — Procédé pour la préparation des OXYDES D'AZOTE au moyen de combustions par explosions [*F. Hausser*], B. F. 409758, 188. — Procédé pour transformer le plomb métallique en OXYDE DE PLOMB litharge [*Bergmann, Simons und Lindgens Sohne*], B. F. 409944, 188. — Procédé de fabrication de plomb en poudre et des OXYDES DE PLOMB litharge et minium [*H. Gouthière et Cie*], B. F. 409157, 188. — Procédé pour la fabrication d'OXYDES D'AZOTE [*D. Tirnar*], B. F. 412227, 300. — Procédé pour éliminer, des gaz, l'OXYDE DE CARBONE, en le remplaçant simultanément par de l'hydrogène [*Chem. Fab. Griesheim Elektron*], B. F. 409506, 188. — Transformation de l'OXYDE DE CARBONE du gaz d'eau en méthane [*L. Vignon*], B. F. 416699, 367. — Procédé de fabrication d'un sel d'OXYDE DE CUIVRE hydraté destiné spécialement à la dissolution de la cellulose [*P. Friedrich*], B. F. 410882, 245. — Perfectionnements aux procédés de production d'une solution d'OXYDE DE CUIVRE ammoniacal [*British cellulose Syndicate Lted et V. Mertz*], B. F. 411502, 271. — Procédé de fabrication d'OXYDE FERRIQUE [*J. Gill*], B. F. 413192, 300. — Procédé de conversion d'OXYDES difficilement réductibles en d'autres composés [*O. Serpek*], B. F. 411947, 300.

Oxygène. Procédé pour dégager de l'OXYGÈNE [*L. Sarason*], B. F. 405644, 63. — Procédé de fabrication de borates contenant de l'OXYGÈNE actif [*Chemische Werke V. H. Byk*], B. F. 406974, 127. — Procédé pour la production de l'OXYGÈNE et de l'hydrogène au moyen de calcium ou de l'hydrure de peroxydes alcalins [*M. Bamberger, F. Bocke et F. Wanz*], B. F. 405709, 63. — Procédé et dispositif de fabrication industrielle et continue de l'OXYGÈNE ou autres gaz [*F. Mangiameli*], B. F. 409962, 188. — Perfectionnements aux appareils d'obtention d'OXYGÈNE et d'azote purs par l'air liquide [*Société l'Air liquide*], B. F. 410967, 244.

Ozone. Générateur d'OZONE [*Sanitas Ozon*], B. F. 409461, 188.

Papier. Nouveau PAPIER peint repoussé [*W. Waukeluneth*], B. F. 408623, 22. — Appareil pour le traitement et le séchage des PAPIERS, des étoffes et autres matières, notamment en vue de leur imperméabilisation [*G.-H. May et W.-M. Grosvenor*], B. F. 403520, 31. — Machine à couper le bord brut des PAPIERS de tapisserie [*J. Evans*], B. F. 408986, 222. — Perfectionnements au PAPIER à tapisserie [*R.-B. Griffis*], B. F. 415990, 332. — Procédé d'application de couleurs métalliques, ou autres au moyen d'une liaison aqueuse sur des PAPIERS sensibles à l'eau ou autres [*F.-C. Wickel*], B. F. 414847, 333. — Procédé et dispositif pour recouvrir les PAPIERS et les étoffes en continu, autrement dit en bobines, de couches de couleurs sèches à séchage rapide spécialement pour la fabrication de PAPIER et calicot couchés ou analogues [*F.-C. Wickel*], B. F. 415585, 333. — Procédé de fabrication de PAPIER remplaçant le métal en feuilles pour l'estampage à chaud [*F.-C. Wickel*], B. F. 415587, 333. — Procédé de fabrication de PAPIER métallique, remplaçant le métal en feuilles, très brillant et imperméable aux matières grasses, à l'air et à l'eau [*F.-C. Wickel*], B. F. 415588, 333. — Papier peint imitant les étoffes dites imberlines damassées et procédé de fabrication [*Sté anc. étab. Desfossé et Korth*] B. F. 415954, 365.

Pareuses. Perfectionnement aux PAREUSES, encolleuses et PAREUSES-encolleuses [*P. Turtus*], B. F. 407276, 160. — Dispositif d'arrêt perfectionné pour PAREUSES encolleuses et autres machines textiles [*P. Houvesiaghel*], B. F. 409938, 222. — (Voy. aussi ENCOLLEUSES).

Peaux. Appareil à tremper, briser, mordancer et teindre les PEAUX d'animaux pour pelleteries [*H. Dubocquet*], B. F. 405300, 94.

Peinture. Procédé pour la préparation de produits antimonieux pour la PEINTURE et autres applications [*E. Chatillon*], B. F. 353565/12023, 244. — Nouveau produit pour la PEINTURE [*A. Monin*], 410492, 244.

Pelleteries (Voy. CUIR, PEAUX).

Perborates. Procédé de préparation électrolytique des PERBORATES et acides perboriques [*E.-A. Pouzenc*], B. F. 411858, 300.

Peroxydes. Procédé pour éliminer les gaz nuisibles, principalement l'acide carbonique du PEROXYDE DE SODIUM [*D.-E. Parker*], B. F. 408476, 159. — Procédé pour stabiliser des PEROXYDES [*L. Sarason*], B. F. 409108, 188.

Phosphore. Procédé de fabrication d'acide PHOSPHORIQUE

techniquemeot et chimiquement pur [*M. Dittmar*], B. F. 414521, 329.

Plomb. Voir OXYDE, SULFATE, MAGNÉSIE.

Produits alcoylés. Procédé pour la préparation de PRODUITS ALCOYLÉS de la série aromatique [*A. Gerber*], B. F. 405587, 63.

Protéines. Procédé pour rendre solubles des PROTÉINES, respectivement des substances contenant de la protéine [*Erste-Triester Reisschal fab. a. g.*], B. F. 413425, 301.

Protoxyde d'azote. Procédé de fabrication du PROTOXYDE D'AZOTE [*K. Soderman*], B. F. 411785, 300. — Procédé de fabrication de PROTOXYDE D'AZOTE (N_2O) et d'oxyde d'azote (NO) [*R. Pictet*], B. F. 415594, 329.

Pyrazolone. Procédé de fabrication des 1 aryl, 2-4-dialcoyl, 3 halogène méthyl, 5 pyrazolone ou des 1 aryl, 2-4 dialcoyl, 5 halogène méthyl-3 PYRAZOLONE [*Meister*], B. F. 403319, 63.

Pyroxyline. Récupération des combinaisons azotées et sulfureuses contenues dans les bains de sulfhydrate employés à la dénitration de la PYROXYLINE [*Société Hongroise de la soie Chardonnet*], B. F. 410652, 245.

Quebracho. Procédé de traitement des extraits de QUEBRACHO [*A. Redlich et J. Wladika*], B. F. 404305, 30.

Quinotannique. Procédé de fabrication de solutions stables ou de préparations solubles qui, outre des composés du fer, contiennent de l'acide QUINOTANNIQUE ou de ses combinaisons [*A. Meyer*], B. F. 404938, 91.

Raffinage. Procédé de fusion des matières solides, respectivement de RAFFINAGE de substances liquides [*O. Thiel*], B. F. 409573, 188.

Ramer. Appareil d'amenage et de guidage pour les machines à RAMER et autres machines analogues [*J. Kay et W.-H. Foxwell*], B. F. 404496, 31.

Réservage. Procédé de RÉSERVAGE de colorants cuvés [*F. Bayer*], B. F. 405151, 91. (Voy. aussi IMPRESSION).

Rinçage. Mecanisme de réglage pour les parois d'entrée des machines à RINCER pour tissus [*P.-L. Hopner*], B. F. 405856, 96. — (Voy. aussi LAVAGE).

Riz. Procédé d'utilisation des balles et enveloppes de grains de RIZ [*H. Simonin*], B. F. 407845, 127.

Rongeage. Production de dérivés aldéhydiques et leurs applications comme RONGEANTS [*Badische*], B. F. 350607/11743, 222. — Procédé de RONGEAGE de fonds colorés. [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 413554, 368. Voy. aussi IMPRESSION).

Séchage. Procédé pour obtenir simultanément le SÉCHAGE rapide et le finissage de tilés et tissus teints se trouvant encore à l'état mouillé [*W. Aderholdt*], B. F. 406447, 96. — Appareil de SÉCHAGE pour tissus [*C. Gilmore*], B. F. 408528, 272.

Sels. Procédé pour la fabrication electrolytique de SELS difficilement solubles des métaux lourds [*C. Luckow*], B. F. 410747, 221. — Procédé et appareil pour la décomposition électrolytique des SELS alcalins [*J. Grenwood*], B. F. 410641, 221. — Procédé de raffinage du SEL et de récupération de ses impuretés comme sous-produits [*G. Glasri et C.-J. Muller*], B. F. 413747, 300.

Silice. Perfectionnements à la fabrication de la SILICE gélatineuse [*A. Poulsen*], B. F. 410716, 221. — Procédé pour la fabrication de composés métalliques azotés du SILICIUM au moyen de siliciures [*J. Kalke*], B. F. 414626, 329.

Silicium de calcium. Procédé de production du SILICIUM DE CALCIUM [*T. J. Wilson*], B. F. 403606, 30.

Sodium. Appareil électrolytique pour la préparation du SODIUM [*Société d'électrochimie et L. Hulin*], B. F. 412631, 300.

Soies. Appareil pour la teinture des SOIES [*E. de Journo*], B. F. 403014, 31. — Procédé de traitement de la SOIE pour le bain de teinture ou autres opérations [*M. Stine*], B. F. 404862, 94. — Pour augmenter la résistance de la SOIE chargée de chlorure d'étain [*E. Herzog*], B. F. 404239, 96.

Soie artificielle. Procédé pour l'obtention de solutions stables en vue de la fabrication de fils artificiels ou autres produits [*G. Friedrich*], B. F. 404372, 31. — Perfectionnements aux boîtes pour recevoir et mettre en bobines les matières filamenteuses et plus spécialement destinées aux appareils pour le filage de la SOIE ARTIFICIELLE [*J. Courtaud et Cie*], B. F. 409078, 221. — Procédé et dispositif pour le filage de la SOIE ARTIFICIELLE [*B. Lœwe*], B. F. 403243, 221. — Système de filière tournante ou fixe à pulsations, applicable à la fabrication de la SOIE ARTIFICIELLE et autres fils artificiels [*C.-C. Leclaire*], B. F. 406724/11849, 301. — Machine permettant de filer avec précision les SOIES ARTIFICIELLES [*L. Morane*], B. F. 410267, 301. — Procédé et dispositif pour le filage de la SOIE ARTIFICIELLE et le brillantage de la soie naturelle et des fibres textiles en général [*B. Lœwe*], B. F. 403242, 304. — Procédé pour la fabrication de la SOIE ARTIFICIELLE [*C.-H. Dreyfus et L. Schneeberger*], B. F. 413787, 332.

Soude. Procédé général de fabrication de la SOUDE et de sels au moyen de silicate de soude [*L.-P. Basset*], B. F. 410038, 189.

Soufre. Appareil pour l'obtention du SOUFRE liquide servant à la fabrication des SOUFRES coulés sous leurs diverses formes, canons, pains et autres [*A. Boude et fils*], B. F. 408512, 159. — Procédé pour l'obtention du SOUFRE et de l'acide sulfurique hors des gaz contenant de l'hydrogene sulfuré et de l'anhydride sulfureux [*W. Feld*], B. F. 408253, 159.

Stibine. Procédé pour l'obtention de combinaisons chimiques et pour l'isolement d'éléments chimiques par la dissociation de composés aromatiques de la STIBINE et la préparation des STIBINES necessaires à cet effet. [*L. Kaufmann*], B. F. 406138, 91.

Sulfate. Procédé pour la transformation des SULFATES DE POTASSE en carbonate de potasse [*J. Effront*], B. F. 405127, 62. — Traitement des résidus de SULFATE de plomb en vue de leur utilisation industrielle [*R. Lhuillier et A. Marion*], B. F. 408430, 159. — Perfectionnements dans la fabrication de SULFATE de cuivre, autres sulfates métalliques [*H.-E. Dolphin*], B. F. 40998 188. — Appareil destiné à la fabrication du SULFATE d'ammoniaque ou de produits analogues [*Sté d'éclairage, chauffage et force motrice*], B. F. 410150, 189. — Procédé continu de fabrication de SULFATE de cuivre avec l'obtention simultanée des métaux précieux et autres contenus dans le cuivre traité [*T. Haege*], B. F. 410857, 221.

Sulfite. Procédé de fabrication du SULFITE de soude et sa séparation à chaud, consécutivement fabrication du sel ammoniac et sa séparation à froid [*F. Davieusart*], B. F. 409524. 188.

Sulfophosphate d'ammoniaque. SULFOPHOSPHATE D'AMMONIAQUE pour le traitement des vendanges des moûts de raisin et son procédé de fabrication [*A. Hubert*], B. F. 399142/11017, 30.

Sulfurique. Procédé pour la fabrication de l'acide SULFURIQUE à l'aide de fours [*Chem. Fab. Griesheim Elektron*], B. F. 406641, 91. — Appareil catalyseur perfectionné pour fabriquer l'ANHYDRIDE SULFURIQUE [*Fab. Prod. Chim. Teuleleweg*], B. F. 407914. 127. — Procédé pour la fabrication de l'acide SULFURIQUE à l'aide de tours [*Chem. Fabr. Griesheim Elecktron*], B. F. 406641/11633, 159. — Installation pour la fabrication de l'acide SULFURIQUE [*F.-J. Falding*], B. F. 410556, 221.

Superphosphate. Installation de déchargement mécanique des recipients servant au traitement des SUPERPHOSPHATES [*C. Wenk*], B. F. 405756, 63. — Procédé de fabrication de SUPERPHOSPHATES enrichis [*A. Ducco*], B. F. 410969, 244.

Tannin. Procédé pour la préparation d'une combinaison de TANNIN d'argent et d'albumine [*R. Weill*], B. F. 407872, 127. (Voir aussi EXTRAITS).

Teinture. Dispositif de monture de bobines à fils croisés, sur ressorts à boudin et tubes perforés pour la TEINTURE sous pression [*E.-A. Larcher*], B. F. 404538, 31. — Appareil pour la TEINTURE des pièces d'étoffes [*E. de Journo*], B. F. 403013, 31. — Machine à traiter chimiquement toutes especes de textiles sur bobines [*T. Robulel, J. Buffaud et Cie*], B. F. 403148, 31. — Procédé pour la TEINTURE en pièces de tissus lourds et serrés, tels que croisé, treillis et leur équivalent à l'aide de rouge turc [*Eitorfer-Turkischrot-Stuckfarberei*], B. F. 402032, 31. — Perfectionnements dans le procédé continu de TEINTURE des fils en écheveaux [*Juan et Luis Regordosa Planas*], B. F. 401098, 31. — Production de TEINTURES grand teint [*Badische*], B. F. 406145, 94. — Perfectionnements apportés aux machines ou appareils pour TEINDRE, mordancer ou traiter d'une manière analogue les textiles en mèches, les filés et autres matières fibreuses *J. Kershaw et J.-T. Cole*], B. F. 403638, 94. — Procédé pour la TEINTURE de la laine en un seul bain avec des colorants chromatables [*L. Cassella*], B. F. 404217, 94. — Perfectionnements aux machines à TEINDRE les tissus [*Valiod, Ancel et Cie*], B. F. 405069, 94. — Machine pour les opérations de la TEINTURE par circulation des bains à travers des flottes en tissus à répartition cellulaire [*Ch. Lumpp et Cie*], B. F. 405432, 91. — Dispositif d'appareil à TEINDRE les tissus, assurant, par circulation, le réchauffement rationnel du bain de teinture et réduisant au minimum la dépense de vapeur employée au chauffage [*L. Derreumaux-Ballau*], B. F. 405240, 94. — Machine à TEINDRE *J.-T. Psurski*], B. F. 408307, 221. — Appareil de TEINTURE à circulation de bain [*Textil Maschinenfabrik Cohnen*], B. F. 408488, 221. — Support de fil pour la TEINTURE *F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*], B. F. 408000, 221. — Perfectionnements dans les procédés de TEINTURE du fil en cannettes [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*], B. F. 408508, 221. — Machines pour retourner automatiquement les écheveaux de fil sur les bâtons de TEINTURE *J. Schlempl*], B. F. 409102, 222. — Appareil pour TEINDRE, blanchir et laver les tissus dans un récipient fermé [*Erkens et Brix*], B. F. 407383, 245. — Appareil pour la TEINTURE des fils textiles [*F.-H. Daniell et J.-C. Hebden*], B. F. 410551, 246. — Machine destinée à TEINDRE de manière continue tous genres de tissus au large [*J. Garnier*], B. F. 407638, 246. — Procédé pour TEINDRE

des filés et des tissus mi-laine [*M. Becke et A. Beil*], B. F. 415284, 332. — Procédé de production de nuances vertes sur la fibre textile [*F. Bayer*], B. F. 415047, 332. — Procédé de TEINTURE [*F. Bayer*], B. F. 305979 12227, 332. — Machine à TEINDRE au large par pulvérisations [*L. Mascelli*], B. F. 410743, 332. — Dispositif comportant deux cylindres cuvoteurs à étoffes par des cylindres entraîneurs et destinés à la TEINTURE de tissus en pièces au sein du bain [*Textil-Maschinen F. B. Cohnen*], B. F. 415522, 368. (Voir aussi BOBINES, CANNETTES, ÉCHEVEAUX, SOIE).

Temple mécanique pinçant et glissant à traction réglable pour étirage en largeur de bandes d'étoffes en tous genre [*J. Klulgens et A. Cœnon*], B. F. 408898, 222.

Terpènes Procédé de production des TERPÈNES à partir des huiles de térébenthine [*A. Skila*], B. F. 411012, 214. — Procédé de préparation d'alcools TERPÉNIQUES [*Terpinwerk*], B. F. 413289, 301 (Voir aussi CAMPHRE).

Terre à foulon. Nouvelle matière perfectionnée destinée à remplacer la TERRE A FOULON et son procédé de fabrication [*L.-G Hill*], B. F. 404945, 96.

Tétrachlorure d'étain. Procédé pour extraire le TÉTRACHLORURE D'ÉTAIN pur des produits de ferblanterie et autres substances stannifères, au moyen de chlore non mélangé [*P. Wolff et H.-V. Schütz*], B. F. 405851, 91. — Procédé pour la production de la β-méthyltétraméthylène diamine [*F. Bayer*], B. F. 409404, 189. — Procédé pour la production de la TÉTRAMÉTHYLÈNE-DIAMINE [*F. Bayer*], B. F. 414461, 329.

Tissus. Perfectionnements aux TISSUS d'ameublement ou tentures imitant la véritable tapisserie [*Newcombes Tap-s-tre decoration Ltd.*], B. F. 403030, 31. — Nouveau TISSU et son procédé de fabrication [*S.-H. Lœwensohn*], B. F. 410612, 245. — Guideur automatique de TISSUS [*C.-M. Didier*], B. F. 408590, 246. — Procédé pour la fabrication de TISSUS élastiques crépés et lisses [*Bayen et Schums*], B. F. 408368, 246. — Procédé pour produire sur des TISSUS une couche protectrice mince et transparente résistant au lavage et au repassage [*J. Eck et Sohne*], B. F. 413007, 304. — Procédé et dispositif pour la fabrication de bandes en TISSUS de toutes sortes effilées sur les bords avec tranche imitant la fourrure [*W. Roescheisen*], B. F. 411887, 304. — Dispositif permettant à un extenseur de donner et maintenir aux TISSUS leur maximum de largeur [*Ollagneu et Pinalel*], B. F. 413058, 304. — Appareil pour le traitement des TISSUS, étoffes et rubans tramés laine [*M. Galy*], B. F. 413429, 304. — TISSUS décorés en couleurs [*A. Fabre*], B. F. 415934, 332.

Titane. Procédé de préparation de matières colorantes à l'aide de minerais TITANIFÈRES [*P. Farup*], B. F. 412563, 302.

Trinitrotoluène. Procédé pour l'épuration du TRINITROTOLUÈNE 1.2.4.6 [*V. Vender*], B. F. 405812, 63.

Triphénylmethane. Procédé pour la production de colorants de TRIPHÉNYLMÉTHANE au moyen du carbazol [*L. Cassella*], B. F. 403543, 93. — Colorants au chrome de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE [*F. Bayer*], B. F. 411709, 272. — Colorants au chrome de la série du TRIPHÉNYLNAPHTYLMÉTHANE [*F. Bayer*], B. F. 411305, 272. — Procédé pour la production de colorants au chrome de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 413383, 302. — Procédé pour la production de colorants au chrome de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE et les produits qui en résultent [*F. Bayer*], B. F. 415229], 331.

Urée. Procédé pour la fabrication de sels d'URÉE [*Stockholms superfosfat Fabriks. a. b.*], B. F. 412220, 301.

Varech. Appareil propre au blanchiment du VARECH par le chlore ou autres décolorants [*C.-A. Sabourin et E. Marinier*], B. F. 412909, 304.

Végétaux. Procédé et appareil pour l'extraction de la matière albuminoïde des VÉGÉTAUX [*J.-J. Geisldorfer*], B. F. 412654, 301.

Véhicules liquides pour l'incorporation des couleurs, peintures et autres applications [*F.-H. Walker et C.-E. Sohn*], B. F. 411964, 302.

Vernis. Procédé pour rendre siccatifs les VERNIS [*J. Niedzielski et V. Bourgeois*], B. F. 408902, 191. — Appareil servant à appliquer sur des fils textiles, métalliques ou autres, des revêtements de VERNIS ou autres revêtements similaires [*F. Bayer*], B. F. 415048, 333.

Vêtements. Machine pour empiler les tissus, pour couper les VÊTEMENTS [*Machinery Company*], B. F. 4100096, 222.

Zinc. Appareil à lessiver pour le traitement des minerais de ZINC pauvres, en vue de la transformation du carbonate de zinc, en sulfate de ZINC [*G Danlin*], B. F. 408902, 127. — — Transformateur à précipité pour le traitement de minerais de ZINC pauvres en vue de la précipitation continue du sulfate de baryum en carbonate et de la production consécutive d'hydrogène sulfuré servant à préparer ultérieurement de l'acide sulfureux [*G Danlin*], B. F. 409972, 189. (Voir aussi BLANC, OXYDE).

ERRATA

Page 19,	2e	colonne,	ligne 10,	Au lieu de :	Olive au soufre	lire :	Olive au soufre B extra.
Page 25,	1re	—	— 2,	—	Préparation au	—	Préparation de solutions de cellulose au
Page 36,	2e	—	— 37,	—	Noechst-en-Mein	—	Hoechst a Mein.
Page 79,	2e	—	— 47,	—	Teint les teintures	—	Ternit les teintures.
Page 93,	2e	—	— 20,	—	2e add. 11249	—	2e add. 11249 400653.
Page 127,	2e	—	— 16,	—	407845	—	407844.
Page —	—	—	— 28,	—	Amaratone	—	Annaratone.
Page —	—	—	av.-dern.,	—	408792	—	407992.
Page 144,	2e	—	ap. la 38,			ajouter	par M. Feilmann.
Page 220,	1re	—	ligne 6,	—	409273	lire :	409293.
Page 245,	1re	—	— 43.			ajouter	au B. F. 369835.
Page 246,	1re	—	— 12,	—	510592	lire :	410592.
Page —	—	—	— 28.			ajouter	350607.
Page —	2e	—	— 19,	—	Il a été réparti	lire :	Il a été reporté.
Page 271,	1re	—	— 29,	—	10244	—	12044.
Page 294,	2e	—	— 24,	—	Solide mi-laine	—	Solide mi-laine B.
Page —	—	—	— 25,	—	Vert solide	—	Vert solide mi-laine GG et BB.
Page —	—	—	— 40,	—	Violet lanacyl	—	Violet lanacyle BF.
Page 300,	2e	—	— 47,			—	B. F. 414387.
Page 301,	2e	—	— 6,			—	B. F. 397161 add. 11346.
Page 302,	1re	—	— 37,			ajouter	411672.
Page 303,	1re	—	— 12,	—	B. F. 419012	lire :	B. F. 412012.
Page 330,	2e	—	— 45,	—	B. F. du	—	B. F. 415967 du
Page 331,	2e	—	5e av.-dern.,	—	Kulle	—	Kalle.

25 11-10. — Tours, imprimerie E. ARRAULT et Cie